

СОДЕРЖАНИЕ

Абуханов А.З., Хадисов В.Х., Хаджиев М.Р. Теплотехнические и физико-механические характеристики легких керамокомпозиционных материалов на основе вторичных заполнителей из кирпичного боя.....	7
Бессмертный В.С., Жерновая Н.Ф., Дорохова Е.С., Изотова И.А. Изучение фазового состава макро – и микроструктуры стеклокерамита полученного вне изотермических условий	15
Бессмертный В.С., Жерновая Н.Ф., Изотова И.А., Дорохова Е.С. Перспектива и основные направления использования боя тарных стекол для получения эффективных стеклокерамических композитов.....	21
Болотин В.Н. Стратегические вопросы развития стеклоделия, в том числе – в подотрасли пеностекла и пеностеклокерамики – в СНГ в 2016 – 2020 годах.....	26
Братчун В.И., Беспалов В.Л., Пактер М.К., Стукалов А.А., Ромасюк Е.А. Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности	32
Будникова В.С., Мишин Д.А., Перескок С.А. Эффективность использования марганецсодержащего известняка в качестве минерализатора обжига портландцементного клинкера на ООО «Староцементный завод».	37
Вайсера С.С., Пучка О.В. Оценка физико-технических параметров волновых и структурных характеристик акустических стеклокомпозитов	42
Воронцов В.М., Лесовик Р.В., Помошников Д.Д. Воронов В.В. Пенобетон на основе высокоэффективного композиционного вяжущего	48
Гливук А.С., Гливук Е.А., Онищук В.И., Дороганов Е.А. Исследование влияния условий получения на свойства стекольной вяжущей суспензии и пористого материала на ее основе	54
Гликин Д.М., Литовченко А.В., Коновалов В.М. Алюмосиликаты – эффективная минеральная добавка.....	65

Головизнина Т.Е. Влияние длительного хранения на свойства цементов	70
Головизнина Т.Е., Сулов Е.Ю. Синтез активного низкоосновного клинкера с использованием техногенных отходов как сырьевой базы.....	75
Головизнина Т.Е., Черняев Д.В., Использование отходов завода минеральных удобрений в производстве цемента.....	80
Гончаров А.А., Коновалов В.М. Синтез белитового вяжущего из высокощелочной пыли электрофильтров	85
Гребенюк А.А., Борисов И.Н. Железосодержащие техногенные отходы для получения расширяющихся композиций	91
Гребенюк А.А., Борисов И.Н. Расширение сырьевой базы для производства расширяющихся композиционных цементов	98
Грудина В.А., Перетоккина Н.А., Хрипливец Л.В., Коробова Е.И. Использование искусственных керамических вяжущих в пенокерамике.....	104
Дороганов В.А., Вареникова Т.А., Пивинский А.Э. Технология изготовления пенотеплоизоляционных материалов	111
Дороганов В.А. Вареникова Т.А., Смирнова М.А. Применение отходов металлургической промышленности в производстве керамического кирпича на основе полиминеральных глин.....	119
Ерыгина А.О., Мишин Д.А. Взаимодействие алюмоферрита кальция с Na_2CO_3 и Na_2SO_4	125
Исмаилова З.Х., Алиев С.А., Хубаев М.С-М. Известняковая мука как тонкомолотый наполнитель для высокопрочных фибробетонов	131
Казанцева Л.К., Пузанова И.С., Никитина А.И. Пенокерамика. Особенности изготовления и ее свойства	143
Каклюгин А.В., Трищенко И.В., Козлов А.В., Чижова Я.С. Полистиролбетон на основе модифицированного гипсового вяжущего	148
Коврижкина О.В., Иванов А.С., Звычайный В.А. Взаимосвязь промышленного предприятия и вуза в учебном процессе	154
Коврижкина О.В., Иванов А.С., Молчанова И.В. Работа студентов на промышленном предприятии в рамках производственной практики вуза	159
Козлов А.В., Каклюгин А.В., Животков О.И., Борисенко Ю.В. Применение алюмосиликатных полых микросфер в производстве стеновых материалов автоклавного твердения	164

Комарова Н.Д., Комарова К.С. Пластифицированные эпоксидные смолы	168
Комарова Н.Д., Курбатов В.Л. Перспективы монолитного строительства	176
Косухин М.М., Богачева М.А., Косухин А.М. Изучение влияния природы адсорбционно-активных групп полифункциональных модификаторов на их пластифицирующую активность.....	181
Косухин А.М., Богачева М.А., Чайкина Е.Е. Регулирование коллоидно-химических свойств минеральных суспензий на основе тонкомолотых цементов полифункциональным модификатором сб-7*	197
Кудярова Н.П., Загидулина А.С., Кобякова К.В. Свойства продуктов гидратации оксидов кальция и магния при изменении температуры их получения	213
Кузнецов В.А., Шершнев Ю.М. Новые технологии получения теплоизоляционных и акустических материалов и изделий	218
Кузнецова О.В., Лазарева Е.А. Технология теплоизоляционно-конструкционного пеностекла на основе высококальциевых отходов и литий содержащего соединения	222
Матушков Н.С., Мандрикова О.С. Расширяющийся сульфоферритный цемент на основе клинкеров, полученных из сырьевых смесей различного состава	227
Мелконян Р.Г. Экологические проблемы утилизации отходов горной промышленности для производства стекла и стройиндустрии.....	232
Минько Н.И., Гридякин К.Н. Инновации в технологии пеностекла	244
Минько Н.И., Гридякин К.Н., Нарцев В.М., Булгаков А.С. Расширение области применения пеностекла	256
Минько Н.И., Добринская О.А. Сравнительная характеристика аморфных кремнеземистых пород, их использование в технологии стекломатериалов.....	261
Мишин Д.А., Ковалев С.В., Чекулаев В.Г. Образование расплавов в клинкерной системе в присутствии Na ₂ O.	270
Монтаев С.А., Таскалиев А.Т., Адилова Н.Б., Монтаева А.С. Перспективы переработки стеклобоя и стеклосодержащих отходов Казахстана для производства теплоизоляционно-конструкционного материала-пеностекла.....	277
Морозова И.И., Минько Н.И. Синтез стекол, устойчивых к цементной среде.....	284

Муртазаев С-А.Ю., Батаев Д.К-С., Абдуллаев А.М. Комплексные добавки с наноструктурированными минеральными компонентами для высокопрочных бетонных композитов.....	290
Новичкова А.В., Мишин Д.А. Синтез титаноферритов кальция повышенной основности	304
Онищук В.И., Дороганов В.А., Глирук А.С. Коробанова Е.В. Стекольные суспензии как основа для получения пористых материалов.....	309
Орлов А.Д. Пеностеклокерамика: пределы падения себестоимости	315
Павлюкевич Ю.Г., Новик Д.М., Папко Л.Ф. Исследование обогатимости кварцевых песков месторождения «Лениндар».....	322
Перистый В.А., Перистая Л.Ф., Везенцев А.И. Инновации в технологии пенобетона	327
Пучка О.В., Вайсера С.С. К вопросу о повышении прочности пористых материалов	332
Рахимбаев Ш.М., Оноприенко Н.Н., Аниканова Т.В. К вопросу о механизме явления дилатансии при быстрой деформации некоторых дисперсных систем	338
Рахимбаев Ш.М., Рахимбаев И.Ш. Зависимость между составами исходных смесей и продуктов их взаимодействия в гетерогенных системах.....	343
Рахимбаев Ш.М., Рахимбаев И.Ш. Влияние составов исходных смесей и продуктов их взаимодействия на термодинамические эффекты гетерогенных реакций	347
Романович А.А., Орехова Т.Н., Голубятников А.А. Производство в роторно-вихревой мельнице минеральных порошков для асфальтобетона.....	350
Саламанова М.Ш., Бисултанов Р.Г., Муртазаева Т.С-А. Вяжущие вещества с реакционно-активным минеральным компонентом для модифицированных бетонов	354
Саламанова М.Ш., Сайдумов М.С., Тулаев З.А. Композиционные вяжущие на основе вулканического пепла	367
Смолий В.А., Яценко Е.А., Косарева А.С., Гольцман Б.М. Разработка ячеистых стекломатериалов для синтеза теплоизоляционного и конструкционных слоев силикатного многослойного композиционного теплоизоляционно-декоративного материала.....	373
Соколова Е.В., Закревская Л.В., Гавриленко А.А., Любин П.А. Новый фасадный композиционный материал, способный к самоочищению	380

Степанова М.Н., Пучка О.В. Анализ современных теплоизоляционных материалов на основе пеностекла	385
Столбушкин А.Ю., Фомина О.А., Иванов А.И. Получение ячеистой керамики с пространственным стеклокристаллическим каркасом	390
Суворова О.В., Макаров Д.В., Манакова Н.К. Использование отходов переработки апатито-нефелиновых руд для получения пеностеклокристаллических материалов	396
Сыса О.К., Оболенская Ю.В. Изучение свойств каолинов, используемых для производства керамических изделий	401
Терещенко И.М., Жих Б.П., Кравчун А.П. Получение вспененных неорганических материалов на основе отхода химических производств	406
Тимошенко Т.И., Зайцева Е.А. Особенности синтеза белого цемента на основе пиррофиллитсодержащего сырья и каолиновой глины	411
Тимошенко Т.И., Посохова М.В. Изучение влияния вида и состава добавок на формирование фаз при синтезе белого цемента на основе техногенных отходов	416
Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Буянтуев С.Л. Влияние углеродных наноматериалов на изменение пористости цементного камня	422
Черкасов А.В. Оксидная композиция с управляемым расширением	427
Черкасов А.В., Щеголькова А.С. Влияние минералогического состава глины на подвижность глиняного шлама	435
Чернышева Н.В., Дребзгова М.Ю. Способы повышения водостойкости гипсовых вяжущих	440
Чернышева Н.В., Дребзгов Д.А. Оптимизация структуры композиционных гипсовых вяжущих за счет применения микроармирующих волокон	447
Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Володченко А.А., Глаголев Е.С., Дребзгова М.Ю. Композиционные материалы с использованием энергосберегающего техногенного сырья для 3d-аддитивных технологий	452
Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребзгова М.Ю., Герасимов А.В., Фишер Х.-Б. Особенности формирования структуры композиционного гипсового вяжущего с минеральными добавками разного генезиса	457

Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю., Эльян Исса Жамал Исса Тяжелый бетон на основе эффективного композиционного гипсового вяжущего	472
Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Смолий В.А., Косарев А.С., Карандашова Н.С., Яценко Л.А. Изучение особенностей формирования пористой структуры пеношлакостекла при использовании глицериновой порообразующей смеси	478

ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕГКИХ КЕРАМОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ КИРПИЧНОГО БОЯ

**Абуханов А.З., канд. техн. наук, проф.,
Хадисов В.Х., канд. техн. наук, доц.,
Хаджиев М.Р., канд. техн. наук, доц.**

*Грозненский государственный нефтяной технический
университет имени акад. М.Д. Миллионщикова*

В настоящее время во всем мире в целом, и в СКФО, в частности, наблюдается процесс интенсивного накопления строительных отходов в связи с ликвидацией развалин, образованных сносом аварийных зданий и сооружений из кирпича, бетона и железобетона. По данным различных источников [3,4] ежегодно в России образуются около 20 млн. тонн отходов строительства и сноса зданий и сооружений с темпами их накопления более 25 % каждый год, при этом более 60-ти процентов этих отходов представляют собой кирпичный бой и бетонный лом.

Из всего многотоннажного объема твердых отходов, имеющих в отвалах в России, ежегодно вторично используется лишь 25-30 % от общего объема их ежегодного образования [1].

Только в одной Чеченской Республике, по данным [5] о состоянии и охране окружающей среды Чеченской Республики в результате деятельности предприятий, внесенных в региональный реестр республики, ежегодное образование сырья техногенного происхождения составляет более 1,5 млн. тонн [6].

Из некондиционного бетона заводов ЖБИ и отходов строительства и сноса зданий в виде бетонного лома получают крупный и мелкий заполнители для бетонов путем их переработки на различных дробильно-сортировочных комплексах [7].

В работах [7,8] разработана технология вторичного использования отходов разборки зданий и сооружений, в том числе и кирпичного боя, а также предложены оптимальные составы обычных (тяжелых) и легких бетонов на основе вторичных заполнителей из керамического кирпичного боя (ККБ) и бетонного лома.

Однако физико-механические, теплофизические и другие основные показатели данных видов бетонов на основе ККБ не до конца исследованы. В связи с этим авторами работы проведены

экспериментальные исследования по изучению вышеперечисленных свойств указанных бетонов.

Разрабатываемые составы легких керамобетонов на основе вторичных заполнителей из ККБ предназначены, в основном, для изготовления изделий и конструкций стенового назначения. Составы керамобетонов с более высокой плотностью и прочностью, получаемые с использованием вместо кирпичного песка плотных кварцевых песков, могут быть использованы в производстве армируемых изделий иной номенклатуры.

К основным характеристикам стеновых материалов относят плотность, масса, теплопроводность, морозостойкость, водопоглощение, предел прочности при сжатии. Все эти характеристики имеют значительное влияние не только на прочность стеновой конструкции и ее долговечность, но и на такие показатели как сопротивление теплопередаче и стоимость квадратного метра стеновой конструкции.

В ряде регионов страны, где отсутствует мелкий заполнитель, широко распространено производства стеновых изделий из крупнопористого бетона.

Крупнопористый (беспесчаный) бетон – бетон, получаемый из смеси плотного или пористого (преимущественно однофракционного) гравия или щебня, вяжущего (портландцемента или шлакопортландцемента) и воды. Отсутствие песка в смеси и ограниченный расход цемента обуславливают крупнопористую структуру бетона, пониженную объёмную массу и незначительный показатель теплопроводности.

Таким образом, важно исследовать теплопроводность, плотность и другие свойства предлагаемых керамобетонов, в том числе и крупнопористых, и получать взаимозависимости их друг с другом.

Эти и другие свойства легких керамобетонов исследовались на различных составах, которые отличались разным видом (легкий бетон и крупнопористый бетон), плотностью и прочностью (таблица 1).

На плотность легкого бетона огромное влияние оказывает плотность самого цементного камня, который занимает до 40 % объема бетона. Основное количество цементного теста в бетонной смеси находится в межзерновом пространстве, размеры отдельных пор и полостей которого могут изменяться от 1 до 50 мкм и больше. А создание крупнопористой структуры бетона позволяет уменьшить расход цементного теста, сэкономить дорогой компонент бетона – цемент, снижая при этом его вес и теплопроводность соответственно.

Таблица 1 – Теплопроводность, плотность и морозостойкость керамобетонов на основе вторичных заполнителей

№ состава	Расход материалов, кг, на 1 м ³ керамобетона						В/Ц	ρ бетона, кг/м ³	R ²⁸ _{сж} , МПа,	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Класс по морозостойкости, F
	Ц	Щ	П	В	Добавка (%)						
					С-3	«Хидеталл»					
Обычный легкий керамобетон											
1	250	800	550	280	-	-	1,1	1675	11,5	0,49	50
2	340	740	525	295	-	-	0,93	1702	20,8	0,51	50
3	310	795	550	232	6,2 (2)	-	0,75	1734	24,8	0,53	50
4	310	795	540	238	-	4,7 (1,5)	0,78	1742	24,1	0,52	50
5	400	750	505	235	8,0 (2)	-	0,59	1758	35,8	0,53	75
6	400	750	115+ +400*	227	8,0 (2)	-	0,57	1834	41,0	0,98	100
Крупнопористый легкий керамобетон											
7	250	980	-	280	-	-	1,1	1310	7,2	0,35	25

продолжение таблицы 1											
8	400	915	-	283	-	-	0,80	1398	17,2	0,37	25
9	400	948	-	265	8,0 (2)	-	0,66	1413	18,8	0,37	35

Примечание: * - смесь двух видов песков (115 – песок из ККБ, а 400 – плотный кварцевый песок Червленского месторождения); Ц – цемент марки М500; Щ – щебень из ККБ; П – песок из ККБ; В – вода; С-3 – суперпластификатор; Хидетал – гиперпластификатор; В/Ц – водоцементное отношение; ρ – плотность бетона; $R^{28}_{сж}$ – прочность бетона на сжатие в возрасте 28 суток.

Это объясняется тем, что, в структуре крупнопористой бетонной смеси цементного теста мало, оно только обмазывает зерна заполнителя слоем небольшой толщины, а поры между зёрнами заполняет лишь частично.

По результатам исследований установлено, что разработанные составы обычных легких керамобетонов имеют достаточно низкие показатели теплопроводности в пределах 0,49-0,98 Вт/(м·°С) по сравнению с обычным бетоном, теплопроводность которого составляет 1,4-1,86 Вт/(м·°С).

Теплопроводность полученных керамобетонов на основе заполнителей из ККБ и ПБК изучали на образцах 250x250x30 мм с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 "250".

Класс керамобетона по морозостойкости этих составов находится в пределах от F50 до F100.

Самый высокий показатель морозостойкости F100 имеет состав с плотным кварцевым песком (состав 6, см. таблицу 1), однако теплопроводность и плотность у этого состава также заметно выше по сравнению с другими составами.

Крупнопористые легкие керамобетоны характеризуются самыми лучшими показателями теплопроводности – около 0,35 Вт/(м·°С), и плотности – 1300-1400 кг/м³. Однако из-за больших открытых пор и

пустотности крупнопористые легкие керамобетоны имеют невысокую морозостойкость и прочность.

Результаты исследований натуральных значений теплотехнических свойств показали, что теплопроводность легких керамобетонов зависит как от плотности самих бетонов, так и типа его структуры. При изменении структуры от плотной с мелкими порами до крупнопористой с большими порами теплопроводность уменьшается с 0,53 до 0,35 Вт/(м·°С).

Таким образом, на основании полученных результатов можно констатировать, что крупнопористый легкий керамобетон будет широко применяться в строительстве, главным образом, для возведения наружных стен (монолитных или крупноблочных) зданий.

Крупнопористый бетон известного состава [9] на пористом заполнителе (керамзитовый гравий, отсеянный шлак и т.п.) уже широко используется в ограждающих конструкциях зданий как теплоизоляционный материал (при многослойной конструкции) и как теплоизоляционно-конструкционный бетон для их монолитного возведения. При этом рекомендуется оштукатуривать стены из крупнопористого бетона с двух сторон для предохранения от продуваемости и архитектурной выразительности.

В работе также определялись прочностные и деформативные характеристики легких керамобетонов в 28-суточном возрасте, используемые в расчете конструкций – призменная прочность, модуль упругости и коэффициент Пуассона и другие (таблица 2).

Результаты испытаний показали, что при твердении легкого керамобетона из подвижных бетонных смесей приведенного состава в течение 28-ми суток на воздухе с температурой 20 ± 2 °С и относительной влажностью 60-70 % показатель призмной прочности находится в пределах 10-30 МПа. Показатель модуля упругости колеблется в широком диапазоне в зависимости от значения кубиковой прочности и находится в пределах $9-30 \cdot 10^3$ МПа.

Отношение (коэффициент) призмной прочности к кубиковой ($R_{пр}/R_{куб}$) находится в пределах от 0,78 до 0,84. Эти отношения достаточно выше, чем для керамзитобетонов на основе портландцемента и имеет меньший разброс, что свидетельствует о более высокой однородности свойств и повышенной хрупкости материала. Причем с увеличением класса керамобетона по прочности на сжатие это соотношение уменьшается.

Таблица 2 – Прочностные и деформативные свойства легких керамобетонов на основе вторичных заполнителей

№ п/п	№ состава из табл. 1	ρ бетона, кг/м ³	$R_{КУБ}$, МПа	$R_{ПР}$, МПа	$\frac{R_{ПР}}{R_{КУБ}}$	$E_B \cdot 10^3$, МПа	μ	Усадка, мм/м	K_P	W_M , %
1	1	1675	11,5	9,66	0,84	12,0	0,24	0,6	0,73	2,7
2	3	1734	24,8	20,1	0,81	23,3	0,22	0,5	0,76	
3	6	1834	41,0	32,0	0,78	30,1	0,21	0,4	0,82	
4	9	1413	18,8	15,4	0,82	8,9	0,22	0,6	0,73	

Примечание: ρ – плотность бетона; $R_{КУБ}$ – кубиковая прочность; $R_{ПР}$ – призмная прочность; E_B – Модуль упругости; W_M – влажность бетона на момент испытания; μ – коэффициент Пуассона; K_P – коэффициент размягчения

Показатель коэффициента Пуассона, показывающее во сколько раз относительное уменьшение поперечного размера деформируемого образца больше относительного увеличения его длины, при его растяжении, равная 0,21-0,24, свидетельствует о более хрупком строении материала. У обычного бетона известного состава, для сравнения, этот показатель находится в пределах 0,20-0,22.

Показатели деформаций усадки керамобетона находятся в пределах требований нормативов и не превышает 0,6 мм/м. Это достаточно хороший показатель по сравнению с легкими бетонами известных составов. Например, для керамзитобетона деформации усадки составляют 0,3-1 мм/м, аглопоритобетона — 0,5-0,9, шлакопемзобетона — 0,25-0,85, для бетона на топливном шлаке — 0,3-2,3 мм/м.

Коэффициент размягчения исследованных составов легкого керамобетона (показатель водостойкости бетона), характеризующий значение изменения прочности образца при насыщении его водой и определяющий как отношение прочности на сжатие насыщенного водой образца к прочности на сжатие сухого бетона, составляет 0,73-0,82. Такой

показатель водостойкости позволяет отнести легких керамобетонов к водостойким материалам.

Таким образом, исследованы теплотехнические и физико-механические характеристики легких керамобетонов на основе вторичных заполнителей из ККБ, в том числе и крупнопористых. Установлено, что разработанные составы легких керамобетонов имеют достаточно высокие физико-механические показатели, позволяющие использовать их в ограждающих конструкциях, для теплоизоляции, и низкие показатели теплопроводности в пределах $0,35-0,98 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$ по сравнению с обычным бетоном, теплопроводность которого составляет $1,40-1,86 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$.

При этом, класс керамобетона по морозостойкости находится в широком диапазоне от F25 до F100 в зависимости от типа структуры бетона, вида заполнителя, марки керамобетона и т.д.

Список литературы:

- 1 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности / учебно-справочное пособие. Ростов н/Д: Феникс. 2007. С.5-7.
- 2 Муртазаев С-А.Ю., Исмаилова З.Х. Использование местных техногенных отходов в мелкозернистых бетонах // Строительные материалы. 2008. № 3. С.57-61.
- 3 Александров А.В. Снос зданий и переработка строительного мусора // Строительные материалы, оборудование, технологии 21 века. 2003. №1. С.50.
- 4 Попов К.Н. Новые строительные материалы и материалы из промышленных отходов / К.Н. Попов [и др.]. М.: Логос-Развитие, 2002. 152 с.
- 5 Шахтамиров И.Я. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Чеченской Республики в 2010 г. Грозный. 2011. 181 с.
- 6 Баженов Ю.М., Батаев Д.К-С., Муртазаев С-А.Ю. Мелкозернистые бетоны из техногенного сырья для ремонта и восстановления поврежденных зданий и сооружений // Ю.М. Грозный. 2011. 342с.
- 7 Муртазаев С-А.Ю. Эффективные бетоны и растворы на основе техногенного сырья для ремонтно-строительных работ: Автореф. дис... докт. тех. наук: 05.23.05 Грозный, 2009. 43 с.
- 8 Хадисов В.Х., Сайдумов М.С. Легкие бетоны с использованием керамического кирпичного боя и производственного брака // Проблемы инновационного биосферно-совместимого социально-экономического развития в строительном, жилищно-коммунальном и дорожном комплексах: материалы 3-й междунар. науч.-практ. конф. (9-10 апреля 2013 г. Брянск) в 2-х томах. Т.1/ Брян. гос. инженер.-технол. акад.;

- ред.кол.: А.В. Алексейцев, Н.П. Лукутцова, В.С. Янченко, М.А. Сеньошников - Брянск, 2013. - С.189-194.
- 9 Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Изд-во АСВ, 2007. 528 с.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МАКРО – И МИКРОСТРУКТУРЫ СТЕКЛОКЕРАМИТА ПОЛУЧЕННОГО ВНЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.,

Жерновая Н.Ф., канд. техн. наук, доц.,

Дорохова Е.С., аспирант,

Изотова И.А., магистрант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Увеличивающиеся темпы роста строительства, а также реализация программы «Доступное жильё» – гражданам России требует постоянного выпуска новых эффективных строительных материалов, обладающих соответствующими физико – механическими свойствами. Кроме всего, в настоящее время остро стоит проблема утилизации отходов промышленности строительных материалов, на фоне этого успешно развивается исследования по созданию композиционных материалов на основе вторичного сырья. Облицовочные композиционные стеклокерамические материалы отличаются сочетанием благоприятных свойств, долговечностью, архитектурной выразительностью [1].

Для повышения эстетико-потребительских свойств различных материалов обычно используют стеклоэмалевые покрытия [2-3]. Разработанный нами декоративно-облицовочный материал является в этой связи более эффективным, поскольку не требует технологической операции нанесения защитно-декоративного покрытия.

В проектируемом композите – декоративно-облицовочном стеклокерамическом материале, механическое поведение будет определяться соотношением свойств наполняющих элементов и матрицы, а также прочностью связей между ними. Характеристики материала и его свойства напрямую зависят от выбора исходных компонентов и технологии их совмещения. Основным сырьем для проектируемого композита служит смешанный вторичный стеклобой, который является основным наполнителем, а также входит в состав связующего компонента – матрицы. Технология совмещения наполнителя и матрицы – спекание, обеспечивающее высокую прочность связи между компонентами.

Таким образом, оптимальное сочетание разнородных компонентов, их взаимодействие и взаимное влияние приведет к созданию композитной структуры нового эффективного материала.

При разработке состава матрицы – пластичной составляющей композита использовали различные материалы: глины, молотый стеклобой, колеманит.

Глина Нечаевская. Химический состав глины, мас. %: 69,7 SiO₂; 9,9 Al₂O₃; 3,85 Fe₂O₃; 5,5 CaO; 1,09 MgO; 1,33 Na₂O; 1,62 K₂O; 6,88 п.п.п. По результатам рентгенофазового анализа глина имеет следующий минералогический состав: кварц (SiO₂), нонтронит (минерал подгруппы монтмориллонита Fe₂[Si₄O₁₀](OH)₂nH₂O; иллит и анортит K_xAl₂[Si_{4-x}Al_xO₁₀](OH)₂ nH₂O где x<0,5, n<1,5; каолинит Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O; морденит Na₂CaSi₂₀Al₄O₄₈·14H₂O, сингония ромбическая, форма кристаллов призматическая.

Нечаевскую глину можно отнести к средне пластичным глинам число пластичности П = 21,5 (ГОСТ 9169-75), коэффициент чувствительности к сушке Кч=0,5 (малочувствительная), усадка при сушке 6,7%. По данным термического анализа потери массы глины при нагревании до 1000°C составили 6,87% и связаны с испарением физической влаги (91,3°C), потерей гидратной (464,1°C), а также конституционной (712°C) воды глинистыми минералами и гидрослюдами (рис. 3.2). Эндотермический эффект при 574,6°C связан с полиморфным превращением β-кварц → α-кварц.

Колеманит (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O) – минерал, относящийся к классу боратов, апробирован в работе как плавень. Колеманит вводили в состав матрицы для снижения температуры спекания. Колеманит является ценным природным промышленным источником нерастворимого бора, который применяется в производстве стекла и строительных материалов.

Молотый колеманит, порошок светло-серого цвета, поставляемый фирмой Eti Mine Works G.M. (Турция), следующего химического состава, мас. %: 5,7 SiO₂; 36,5 B₂O₃; 0,35 Al₂O₃; 23,5 CaO; 2,6 MgO; 0,3 Na₂O; 0,05 Fe₂O₃; 31,0 п.п.п. и дисперсности (рис. 3.4). Наряду с колеманитом (60...95%) в материале зачастую присутствуют сопутствующие минералы: кальцит-доломит (7...20%) и улексит (2...6%). Согласно сертификату безопасности колеманит молотый отнесен к не опасным веществам.

В кристаллической структуре колеманита Ca[B₃O₄(OH)₃]·H₂O выделяются бесконечные цепочки из связанных собой ВО₃-треугольников и ВО₄-тетраэдров. Одно звено цепочки имеет состав [B₃O₄(OH)₃]⁻² и построено из двух тетраэдров ВО₄ и одного треугольника ВО₃, которые, соединяясь общими вершинами, образуют замкнутое кольцо, между цепочками находятся атомы кальция и молекулы воды.

Оценка пригодности стекольного компонента заключалась в расчетах по химическому составу стекла температурной зависимости вязкости, выведении уравнения Фогеля-Фулчера-Таммана

$$\left(\lg \eta = -3,18 + \frac{5130,1}{T - 211,7} \right) \text{ и определении характеристических}$$

температур: Литтлтона, спекания, стеклования, отжига, необходимых для правильной разработки технологического режима. Кроме того, по химическому составу стекла следует оценить такие его свойства как плотность, термический коэффициент линейного растяжения (ТКЛР), модуль упругости.

Контрольные образцы из масс рациональных составов размером 50×50×10 мм изготавливали методом полусухого прессования на гидравлическом прессе при давлении 20 МПа.

Предел прочности при сжатии определяли на прессе гидравлическом испытательном ПСУ-10. Пресс лабораторный испытательный предназначен для испытания образцов и изделий строительных материалов на сжатие. Исходные материалы, шихтовые композиции, продукты обжига и готовые материалы подвергали комплексным физико-химическим исследованиям для выявления: фазового состава, структуры материалов, состава и структуры границ раздела фаз, механизма спекания. Эти исследования проводили рентгенофазовым, дифференциально-термическим анализом, электронно-микроскопическим способом.

Путем изменения соотношения сырьевых компонентов, степени их измельчения и температуры обжига прессовок нами были получены облицовочные и облицовочно-теплоизоляционные материалы с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками [5-6]. Методом математического планирования эксперимента установлено [4], что наиболее значимым параметром, определяющим величину и структуру пористости, а также связанные с ней эксплуатационные свойства материалов, является температура обжига. Следует отметить, что скорость нагрева до температуры обжига специально не контролировалась и составляла во всех ранее проведенных экспериментах примерно 4 °С/мин. При повышении температуры от 700 до 750°С объем плиток за счет формирования пористой структуры увеличивался на 150...200%, что приводило к снижению их плотности более чем 2 раза и прочности на сжатие в 4...5 раз. В результате этого появился интерес изучить кинетические закономерности формирования

пористой структурой, а именно в неизотермических условиях. Плитки для исследования (по 3 шт.) отбирали, начиная с 660°C через каждые 20° до 780°C, помещали в муфель для отжига. В качестве критериев оценки процесса порообразования использованы: ΔV – коэффициент изменения объема, рассчитанный как отношение объема плитки после обжига к объему прессовки; ρ – кажущаяся плотность, кг/м³, электронно-микроскопические фотографии структуры. Полученные образцы подвергались рентгенофазовому анализу, в результате которого можно сказать что фазовый состав представлен кристаллическими фазами кварцем, кристобалитом, волластонитом. Быстрый нагрев (5 град/мин) приводит к неравномерному нагреву плиток и приводит к разложению кальцита, вследствие этого интенсивно выделяется газ при температуре 720 °С, что приводит к формированию в материале неравномерной пористой структуры (рисунок 1).

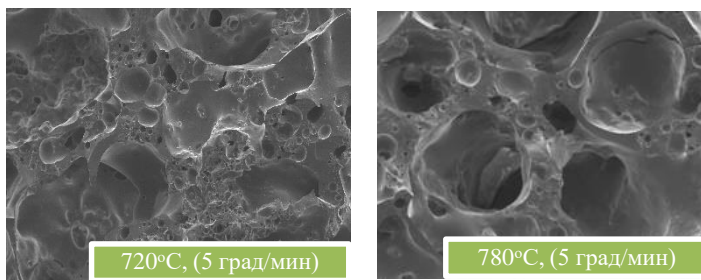


Рисунок – 1 Электронно-микроскопические изображения динамики формирования пористой структуры при скорости нагрева 5 град/мин.

Умеренные и малые скорости (2,5 и 1 град/мин) позволяют в большей степени получить состояние равновесия (рисунок), обеспечивают равномерную пористую структуру с сохранением форм изделий. Сформированная при 680°C структура мало изменяется при дальнейшем нагреве до 780°C.

Равномерная пористая структура является актуальной задачей, известно, что чем равномернее расположены поры и меньше их диаметр, тем лучше физико-механические свойства готовых изделий.

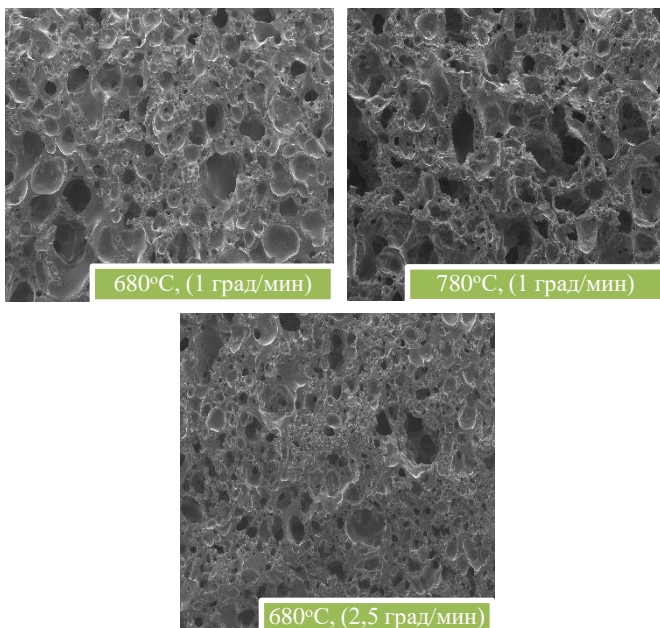


Рисунок – 2 Электронно-микроскопические изображения динамики формирования пористой структуры при скорости нагрева 1 и 2,5 град/мин.

Таким образом, выполненные эксперименты в ходе диссертационной работы показали, что для управления пористой структурой стеклокерамического композита следует использовать динамический фактор – скорость нагрева материала при обжиге.

Список литературы:

1. Павлушкина Т.К., Кисиленко Н.Г. Использование стекольного боя в производстве строительных материалов [Электронный ресурс]. Систем. требования: AdobeAcrobatReader. URL: http://www.glassinfo.ru/articles/2011_03_ispolzovanie_boya_v_proizvodstve_stroymaterialov.pdf ОАО «Институт стекла», РФ, Москва
2. Yatsenko E.A., Zemlyanaya E.B., Krasnikova O.S. Tinted one-coat glass enamels for steel // Glass and Ceramics. 2006. Т.63. №1-2. С. 29-31.
3. Ryabova A.V., Eskova T.A., Karandashova N.S., Yatsenko E.A., Smolii V.A. Coatings and enamels: development of a method for improving the

- performance properties of glass-enamel coatings for steel // Glass and Ceramics. 2015. Т.71. №9-10. С. 327-329.
4. Дорохова Е.С., Изотова И.А., Жерновой Ф.Е., Бессмертный В.С., Жерновая Н.Ф. Разработка и опытная апробация технологии облицовочного стеклокерамического композита // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №1. С. 138-143.
 5. Жерновая Н.Ф., Дороганов Е.А., Бессмертный В.С., Дорохова Е.С., Жерновой Ф.Е., Здоренко Н.М., Изотова И.А. Стеклокерамический композит с мультифункциональной колеманитовой добавкой // Перспективные материалы. 2016. №5. С. 51-58.
 6. Дорохова Е.С., Жерновой Ф.Е., Жерновая Н.Ф., Изотова И.А., Бессмертный В.С., Тарасова Е.Е. Безусадочный облицовочный материал на основе стеклобоя и колеманита // Стекло и керамика. 2016. № 3. С. 34-37.
- Shrink-Free Face Material Based on Cullet and Colemanite/ E. S. Dorokhova, F. E. Zhernovoi, N. F. Zhernovaya, I. A. Izotova, V.S. Bessmertnyi, E.E. Tarasova// Glass and Ceramics. 2016. V. 73. № 3-4. P. 103-106.

ПЕРСПЕКТИВА И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БОЯ ТАРНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.,

Жерновая Н.Ф., канд. техн. наук, доц.,

Изотова И.А., магистрант,

Дорохова Е.С., аспирант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Основными приоритетами экономической политики области являются: повышение эффективности производства, проведение активной политики импортозамещения, рост производительности труда и создание новых высокопроизводительных рабочих мест, поддержка высокотехнологичных и наукоемких секторов экономики, увеличение доли инновационной продукции, совершенствование среды обитания. Одним из приоритетных направлений в социальном развитии Белгородчины было и остается жилищное строительство. По ежегодному объему введенного жилья область в 1,8 раза превышает среднероссийский уровень и занимает 2 место в России после Московской области. В связи со сложившейся ситуацией и политикой западных стран становится актуальным вопрос об импортозамещении различных видов товаров для строительства отечественными производителями. Современный рынок предлагает архитекторам, строителям и дизайнерам широчайший ассортимент строительных облицовочных материалов и изделий, который постоянно пополняется новыми качественными и эффективными видами продукции. Важное место среди них занимают такие древние и такие современные материалы как стекло и композиты на основе стекла. Новые декоративно-отделочные материалы уже признаны представителями самых различных профессий – архитекторами, строителями, художниками, медиками, проектировщиками. В то же время композитные материалы, как правило, хранят в себе значительные и разнообразные потенциальными возможностями, вскрыть и реализовать которые удастся путем обстоятельных научных исследований. Современная стройиндустрия располагает десятками, а то и сотнями разновидностей различных строительных материалов и изделий, ассортимент которых все увеличивается. Каждый материал обладает определенными эксплуатационными преимуществами и недостатками, и, чтобы сделать

точный, безошибочный выбор материала, максимально используя его полезные качества, необходимы глубокие знания его свойств и областей применения [1]. Современное индивидуальное строительство предусматривает выпуск облицовочных строительных материалов с различными видами декора. Глазурование и эмалирование существенно повышают архитектурно-художественные достоинства зданий и сооружений [2–3]. Однако такой вид декора требуют существенных энергетических затрат, что удорожает себестоимость конечных продуктов.

Специальные облицовочные материалы – стеклокремнезит, стеклокерамит, порокремнезит и др., полученные путем спекания композиций на основе стекольного боя с добавлением различных наполнителей (песка, глины, каменной пыли) представляют собой гибрид стекла и камня с поистине уникальным сочетанием достоинств, а технология их изготовления является энергосберегающей по сравнению с традиционным глазурованием и эмалированием. Материалы прочны, красивы, гигиеничны, недороги, а главное, прочно крепятся к бетонной поверхности, украшая и надежно защищая ее от внешних воздействий. Новые декоративно-отделочные материалы уже признаны представителями самых различных профессий – архитекторами, строителями, художниками, медиками, проектировщиками. В то же время следует отметить, что композитные материалы, как правило, наделены значительными и разнообразными потенциальными возможностями, вскрыть и реализовать которые возможно только путем обстоятельных научных исследований. Все более и более актуальный характер приобретает проблема утилизации стекольного боя тарных стекол, что в значительной мере обусловлено запретом техническим регламентом таможенного союза на вторичное использование стеклянной тары, вступившим в силу с 1 июля 2012 года [4].

Анализ большого числа отечественных и зарубежных исследований показывает актуальность разработки декоративно-отделочных материалов с использованием неутраченных отходов стекольного производства – стеклобоя, направленной на решение важной народнохозяйственной задачи – экономию дефицитных, дорогостоящих сырьевых материалов и охрану окружающей среды [5].

Для облицовки гражданских и промышленных зданий используются декоративные плиты из природного камня, керамические плитки, лакокрасочные материалы, искусственные декоративные плиты на основе белых, цветных цементов и отходов пиления природных камней.

Применение указанных отделочных материалов в современном строительстве имеет свои преимущества и недостатки. В частности, применение облицовочных изделий из природного камня из-за высокой стоимости и дефицита ограничено и допускается только при строительстве уникальных объектов. Производство декоративных плит на основе белых цементов и дробленого щебня из природных камней в настоящий момент значительно сократилось ввиду острейшего дефицита и повышения цен на материалы. Технология керамических плиток базируется на использовании дефицитных высококачественных сырьевых ресурсов и больших топливно-энергетических затратах.

В связи с вышеизложенным, перспективным направлением развития производства декоративно-отделочных материалов является разработка ресурсо- и энергосберегающих технологий с широким использованием техногенного сырья. Стеклобой – ценный вторичный сырьевой материал, применение которого имеет большое практическое значение с точки зрения экономии сырьевых и топливно-энергетических ресурсов.

В стеклокерамическом композите в результате совмещения армирующих элементов (дробленый стеклобой специально подобранного гранулометрического состава) и модифицированной легко спекающейся матрицы (многокомпонентная композиция из пластичных материалов и плавней в ультрадисперсном состоянии, согласованная со стеклобоем по своим механическим и термическим характеристикам) при низких температурах обжига (не выше 750°C) образуется стеклокерамический композит декоративно-облицовочного назначения. Композит обладает комплексом заданных свойств, отражающим не только исходные характеристики его компонентов, но и включающим новые свойства, которыми изолированные компоненты не обладали. В частности, наличие границ раздела между наполняющими элементами и матрицей существенно повышает трещиностойкость материала. В композиционных материалах механическое поведение, как правило, определяется соотношением свойств наполняющих элементов и матрицы, а также прочностью связей между ними. Предполагается, что стекольный бой в виде гранул различного размера будет образовывать основной каркас материала, занимая в нем значительную объемную долю при достижении наибольшей плотности укладки и площади контактов зерен за счет оптимизации гранулометрического состава. Такое заполнение объема будет обеспечивать прочное спекание стеклогранулята и высокие механические характеристики материала.

Следует отметить, что первоначальная форма гранул стеклобоя будет, в основном, сохраняться в композитном материале, в силу того,

что уже начиная с 600°C гранулы стекла будут находиться в плотной, прочной и твердой глинистой оболочке, препятствующей их оплавлению и растеканию при температурах обжига (800°C и более) [6].

Далее были исследованы композиции, включающие нижеперечисленные компоненты в заданных соотношениях:

- ✓ вяжущая составляющая «глина/стеклобой – 20/80»;
- ✓ крупный наполнитель – гранулы стеклобоя фракции 0,8-1,25 мм;
- ✓ мелкий наполнитель – кварцевый песок.

Из подготовленных полусухих смесей (12 составов) путем трамбовки изготовили плитки размером 20-20-8 мм, которые обожгли при температурах 700, 750 и 800°C с выдержкой в течение 0,5 ч, располагая их в изотермической зоне печи.

Обожженные плитки композита были подвергнуты испытаниям: определены изменения линейных размеров, %, в процессе обжига; кажущаяся плотность композитов, г/см³; водопоглощение, %, пористость, %, прочность на сжатие, МПа.

Анализ нормируемых показателей свойств декоративно-отделочных плиточных строительных материалов (стеклокремнезит, смальта, коврово-мозаичные плитки, стеклокерамит, керамические фасадные плитки и др.) обусловил выбор в качестве критериев оценки разрабатываемых составов композитов следующие:

- ✓ изменение линейных размеров плиток при обжиге (расширение или усадка) не должно превышать 2%, что обеспечит стабильность размеров и формы образцов;
- ✓ водопоглощение композитов должно составлять от 2 до 7% (по аналогии с фасадными керамическими плитками), так как разрабатываемые материалы будут использоваться в основном для внешней облицовки и должны эффективно противостоять внешним воздействиям;
- ✓ прочность композитов должна быть не менее 15 МПа.

Одним из важных преимуществ данной технологии является, то что мы исключаем технологическую операцию нанесения защитно-декоративного покрытия [2–3], за счет того что, приемы декорирования мы использовали в процессе формования плиток, а именно использование пигментов, насыщение поверхностного слоя стеклогранулятом, эмалирование поверхности, эмалирование с присыпкой цветным стеклогранулятом были апробированы нами а работе [7].

Таким образом, разработаны технологии получения эффективных композиционных облицовочных материалов на основе

неутилизированного боя стекол и местных источников сырья, позволит создать конкурентоспособную как внутреннем, так и на внешних рынках продукцию.

Список литературы:

1. Воронцов В.М. Стекло и керамика в архитектуре: учебное пособие / В.М. Воронцов, И.И. Немец. Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. 106 с.
2. Yatsenko E.A., Zemlyanaya E.B., Krasnikova O.S. Tinted one-coat glass enamels for steel // Glass and Ceramics. 2006. Т.63. №1-2. С. 29-31.
3. Ryabova A.V., Eskova T.A., Karandashova N.S., Yatsenko E.A., Smolii V.A. Coatings and enamels: development of a method for improving the performance properties of glass-enamel coatings for steel // Glass and Ceramics. 2015. Т.71. №9-10. С. 327-329.
4. РОССТАНДАРТ [Электронный ресурс]. URL: http://www.gost.ru/wps/portal/pages/directions/techreg?WCM_GLOBAL_CONTEXT=/gost/GOSTRU/directions/TechnicalRegulation/TechnicalRegulationses&WCM_PI=1&WCM_PI=1&PC_7_8LFDU59308G9E0AK6PRT4N3G6400000_WCM_Page.0a9e650043c4851c9d9f9d39e9db6a44=2
5. Павлушкина Т.К., Кисиленко Н.Г. Использование стекольного боя в производстве строительных материалов // Стекло и керамика. 2011. №5. С. 27-34.
6. Бессмертный В.С., Жерновая Н.Ф., Дорохова Е.С., Изотова И.А. Методология разработки состава и прогнозирования свойств композита на основе стекольного боя // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 3. С. 130-134.
7. Бессмертный В.С., Жерновая Н.Ф., Дорохова Е.С., Изотова И.А. Методология разработки состава и прогнозирования свойств композита на основе стекольного боя // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 3. С. 130-134.

**«СТРАТЕГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ РАЗВИТИЯ
СТЕКЛОДЕЛИЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ – В ПОДООТРАСЛИ
ПЕНОСТЕКЛА И ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ –
В СНГ В 2016 – 2020 ГОДАХ»**

Болотин В.Н., профессор

В настоящее время в СНГ (включая Грузию, рука не подымается исключать ее из списка...) в строю действующих насчитывается 217 (442) юридических лиц, имеющих стекловарящие мощности различного назначения (без учета, пока, базальтовых стеклорасплавов), в том числе, в России – 144 (282), Армении – 4 (8), Беларуси – 12 (15), Казахстане – 6 (16), Кыргызстане – 2 (4), в Украине – 32 (83). Детальный список приведен в приложениях (смотрите сайт www.steklomira.ru). При этом в скобках указано количество юрлиц со стекломощностями, работавшими и в период т.н. «перестройки» с 1985 года, и работающих в настоящее время. Значительное произошло обновление (остановы, разрушение и создание), затронувшее многочисленные человеческие судьбы...

К числу важнейших стратегических вопросов развития стеклоделия СНГ позволю себе на настоящем собрании рассмотреть (обозначить) - 7. Среди них:

1. Подготовка действительно инженерных кадров – эксплуатационников и создателей (в том числе – проектировщиков) современных стеклопроизводств.

Всеотраслевая совместная – промышленников и учебных заведений (с утверждением на республиканских съездах) - разработка Стандарта инженера стеклоделия. Включение в него обязательного освоения ряда рабочих профессий с получением квалификационных разрядов (стекловара, контролера). Возврат инженерных рангов.

2. Координация действий в планировании создания и размещения стекломощностей.

2.1. Примеры неудач, на мой взгляд, на этом направлении: создание мощностей флоат-стекла в России (Ставропольский край, «ЮгРосПродукт»), в Казахстане (Кызыл-Орда, «Орда-Гласс», «Кызыл-Орда – Пилкингтон»), Азербайджан (Сумгаит, «Азер-флоат»), ряд других проектов (порядка 50 по листовому стеклу). «Густота» стеклотарных мощностей в отдельных регионах, порядка 70 пропавших проектов. Ну не надо в каждой стране, и каждом регионе «растить бананы и строить космодромы»

2.2. Возобновление производства и выпуск высококачественного прокатного (узорчатого и армированного) стекла в России (в рамках программы импортозамещения).

3. Развитие стекольной науки, расширение ее связей с реальным производством

Представляется целесообразной активизация проведения НИР по темам:

3. 1. Стекольное сырье, шихта:

3.1.1. **Вовлечение в стекловарение в возрастающих объемах нетрадиционных видов сырья** (поваренной соли, шлаков, аморфных кремнеземных пород, синтетических материалов и др.).

-2-

3.1.2. **Применение в стекловарении каустифицированных шихт и компонентов сырья** (типа «каназита», «кварцината» и др.; работы к.т.н. Г.С.Мелконяна, д.т.н. Р.Г. Мелконяна, к.т.н. Р.В. Лаврова, д.т.н. Н.И. Минько, инженера [В.Н.Молчанова], к.т.н. И.Н. Гориной, к.т.н. Г.А.Полкан, д.т.н.А.И. Везенцева и др.).

3.2. Стекловаренные агрегаты и огнеупоры

3.2.1. **Развитие плазменного направления. Создание стекловаренных печей с узлами плазменной плавки шихты** (с использованием опыта специалистов России: Гусиноозерских (Бурятия) энергетиков – базальтчиков, Первоуральских металлургов – динасовиков, ученых БГТУ (г. Белгород), ТГАСУ (г. Томск) и др., Казахстана: КазНИИЭнергетики (г. Алматы); Беларуси: БелГТУ, Института тепло и массообмена (г. Минск); работы д.т.н. Мессерле В.Е., д.т.н. Карпенко Е.И., к.т.н. [Мельника Г.Е.], инженеров Ю.И. Скорлупкина, В.Н. Болотина, Рожкова В.А., Каравайкина Е.В., [Пиляка В.Г.], д.т.н. В.С. Бессмертного, д.т.н. Савчина В.В., д.т.н. Соболева И.А., д.т.н. Бысюка В.В., д.т.н. Волокитина Г.Г., д.т.н. Волокитина О.Г. и др.).

3.2.2. **Расширение применения испарительного сохранения кладки бассейнов стекло-варенных печей (по опыту Запорожского стеклозавода «ЗапорожСтеклоФлюс», Мерефянского с/з, «Интехэнерго», «Домна» (г. Харьков), Украина; работы инженеров Осипова Н.Я., Роговского А.А., Олейника Н.Н., Ушакова С.Ф., Гринберга В.Е., к.т.н. Зайцева Ю.С. и др.) с целью сокращения применения дорогостоящих баковых и других огнеупоров для печестроения.**

3.2.3. **Внедрение технологии и погружных горелок сжигания газа непосредственно в расплаве стекломассы** (по опыту Константиновского завода «Автостекло», НИИ газа (Киев), Украина; МИСиС, «Стеклохолдинг» (Россия) и др.; работы д.т.н. Л.С. Пиоро, к.т.н.

Э.К.Полохливца, д.т.н. Г.С.Сборщикова, инженеров Клегга Ю.Д., Клегга Д.Ю. и др.), прежде всего – **при производстве пеностекла**, силикатной глыбы.

3.3. Производство и промпереработка листового стекла

3.3.1. **Лазерный (плазменный) раскрой и обработка кромок стеклодеталей** (работы «СИС», НИТС, МВТУ и др.)

3.3.2. **Горячий раскрой и закалка прокатного стекла непосредственно в потоке сформованием** (по опыту «ВНИИТехстройстекло», г. Саратов; работы д.т.н. [А.Г. Шабанова], к.т.н. Н.Н.Трошина, инженеров [Пентко Ю.Н.], Агибалова А.С. и др.). Перенос приемов закалки листового стекла и стаканов на выпуск закаленной стеклотары.

3.3.3. **Расширение ассортимента продукции на основе листового стекла и шлакоситаллов флоат-способом** (по опыту «ВНИИТехстройстекло» - «СИС» (г. Саратов, Россия), «НИИАвтостекло» (г. Константиновка, Украина) и др.; работы д.т.н. В.И.Кондрашова, к.т.н.И.Н.Гориной, к.т.н. Г.А. Полкан, к.т.н. [В.С.Щукина], д.т.н.

[П.Д.Саркисова], д.т.н. А.Б.Аткарской, д.т.н. Н.И.Минько, д.т.н. В.Ф. Солинова, к.т.н. Э.К.Полохливца, д.т.н. [К.Т. Бондарева] и др.). **Получение «теплых» листовых облицовочных стекол, высокопрочных суперпрозрачных стекол, пеностекла на подложке прокатного или флоат-стекла, пеномарблита и др.**

3.3.4. **Создание оптимальных технологий и эффективного оборудования по производству пеностекла, пеностеклокерамики и композитных изделий типа плитного и фасонного пеностекла на основе микростеклосфер.** Координация работ в рамках ежегодных конференций «Инновации в пеностекле», «Пеностеклокерамика-XXI» (БГТУ, РХТУ, НИИСМ, МГСУ, Микрокомпозит, ТПУ, УрФУ, ВлГУ, ЛГТУ, «Керапен» и др.).

При этом надо иметь в виду, что в СНГ научно-исследовательскими работами в области пеностекла, пеностеклокерамики и сопряженных с ними подотраслей техники занимаются около 200 научных и производственных коллективов, в том числе в России – порядка 150, см. список участников в приложении на сайте www.steklomira.ru. Основное внимание уделяется созданию «в пробирках» новых технологий, применению различных сырьевых ресурсов, в том числе – отходов (зол, шлаков, шламов и др.), а также – каустика и др. Среди наиболее крупных организаций и предприятий СНГ, ведущих НИР в сфере технологий пеностекла и пеностеклокерамики следует выделить:

в России: БГТУ (г. Белгород), МГСУ, ЦНИИСК и РХТУ (г. Москва), СИС (г. Саратов), ТПУ и ТГАСУ (г. Томск), ЮРГТУ (г. Новочеркасск), «Компания «СТЭС-Владимир», СКТБ «Наука» (г. Красноярск), ИХТРЭМС (г. Апатиты), НГАСУ, ИГиМ (г. Новосибирск), ПНИПУ (г. Пермь), УрФУ (г. Екатеринбург), КГАСУ (г. Казань), ИКЗ (г. Тюмень), «Диамикс» (г. Инза), ЮУГУ (г. Челябинск), ВСГТУ (г. Улан-Уде), «Дизайн» (г. Чебоксары) и др.; **в Беларуси:** НИИСМ, БелГТУ (г. Минск) и др.; **в Армении:** «Камень и силикаты» (г. Ереван) и др.; **в Казахстане:** РИИ (г. Рудный), ЗКАТУ (г. Уральск) и др.; **в Украине:** «УкрНИИстекла» (г. Константиновка), «УкрНИИЭлектротерм» (г. Запорожье), НИИгаза, НИИСМИ, ПТИСиФ (г. Киев), «ХПИ», ХГАСУ (г. Харьков) и др. В то же время практически не уделяется должного внимания и усилий по созданию эффективного высокопроизводительного технологического оборудования. Это привело к тому, что в настоящее время все крупные пеностекло предприятия России (во Владимире, Ворсино, Орехово-Зуево, в Тульской области), Украины (г. Шостка) оснащены импортным основным технологическим оборудованием, вдобавок в основном приобретенным в кредит, что также не способствует снижению себестоимости и цен на пеностекло и пеностеклокерамику. Вместе с тем есть инновационные машиностроительно-технологические предприятия России, которые имеют определенный практический опыт и достижения в указанной сфере. Среди них – «Трансполимер» (г. Костерево), «НИИПМ» (г. Воронеж), «ИЗС» (г. Бийск), «Стромизмеритель» (г. Нижний Новгород), «Баскей» (г. Новосибирск). «Талнах» (г. Самара), НПК «Кремнегран» (г. Екатеринбург), «Модис» (г. Рыбинск) и др.

Я уверен, что ключи решения кардинального повышения эффективности производства, а значит – снижения уровня себестоимости и цены на пеностекло и пеностеклокерамику, а значит – расширения их применения в масштабном строительстве и других сферах лежат в сфере симбиоза уже накопленного практического опыта, разбросанного по разным уголкам стекольного и смежных производств, а также – новейших разработок.

Цель нашей конференции (а их надо проводить регулярно на целевой основе в БГТУ и в других регионах, по опыту конференций «Стеклотара-XXI», – собрать и собирать в одну корзину эти «разбросанные камни опыта и достижений».

4. Подготовка кадров, совершенствование организации научно-исследовательских работ, системы управления отраслью.

4.1. **Создание Академии стеколеделия России и ЕАЭС** с использованием потенциала Саратовского института стекла, Гусевского стекольного колледжа, БГТУ им. В.Г.Шухова,

Дятьковского индустриального техникума, Борского стекольно-экономического колледжа, ВлГУ, РХТУ, ЛГТУ, ГИС, ТПУ, МГСУ, Гипростекло, НИИстекла, «Стеклопластик» и др.

«Изготовление» (подготовка) инженеров стеколеделия различных рангов для **высокопрофессиональной эксплуатации промышленных предприятий** из выпускников нынешних ВУЗов - бакалавров и магистров - **в системе Академии стеколеделия**. Обязательное получение инженерами стеколеделия профессий рабочих стекольных специальностей (стекловаров, контролеров и др.) высоких разрядов.

4.2. **Преобразование ОАО «СИС»** (г. Саратов) в **частно-государственное партнерство** с привлечением части потенциала «Саратовстройстекло», «Салаватстекло» и государственных бюджетных ресурсов для **решения капиталоемких масштабных опытно-промышленных задач стеколеделия**, изложенных в пунктах 1-4, а также – нанотехнологий, микростеклосфер, солнечной энергетики и др.

4.3. **Создание венчурных фондов в области рискованных проектов стеколеделия.**

4.4. **Создание Федерального Агентства стекольной промышленности России.**

4.5. Отдавая должное и похвалу набирающей силы и известность деятельности в России Некоммерческого партнерства «Стеглосоюз» (в основном пока – за счет удачного названия и высочайшей активности руководителя, доходчиво рассказывающего непрофессионалам-чиновникам на многих административных уровнях о проблемах, задачах и возможностях разноплановой стекольной промышленности России), **обязательно создать (избрать на Всероссийском Съезде) лучше - в составе «Стеглосоюза» высокопрофессиональный Научно-Промышленный (не Научно-Технический, а Научно-Промышленный) Совет стекольной промышленности России, включающий всех докторов наук, специализирующихся на вопросах стеколеделия, опытных руководителей УСПЕШНЫХ (а не банкротов) предприятий и стеклоорганизаций, «разбавленный» успешными талантливыми молодыми специалистами, – эдакий Генеральный штаб отрасли – многоподотраслевой, но единой стекольной промышленности России.**

Кесарю-кесарево, а слесарю – слесарево. Пусть отдельные аппаратчики - «социологи – психологи» доходчиво рассказывают

нужным чиновникам и менеджерам о потребности и возможности отрасли, а **профессиональный Генштаб глобально управляет развитием многоликой стекольной промышленностью России** (читай письмо М.В.Ломоносова «Ода стеклу»)

4.6. Снабдить Программу развития стекольной промышленности России (смотри сайт «Стеклосоюза») **до 2020 года и далее**, по существу представляющую набор правильных лозунгов и идей, но – лозунгов!, однако, конкретным наполнением – **созданием модернизацией конкретных производственных стекломощностей с указанием сроков, примерных объемов инвестиций, предполагаемых объемах производства продукции, услуг, географирасположения.**

Примерный аналог – программа развития стекольной промышленности Беларуси, утвержденной Указом Президента страны А.Г. Лукашенко.

5. Регулярно проводить (на первом этапе – раз в год) **Всероссийские Съезды работников– ученых и других профессионалов стекольной промышленности, а не «междусобойчики».** Обеспечить активное взаимодействие существующих подотраслевых стекольных Ассоциаций и других (в том числе – региональных) структур.

6. Забота о ветеранах отрасли.

7. Другое:

а) выработка и раздача пообъектных (конкретным юридическим лицам стекольного, имеющим стекловарящие мощности) заданий по снижению различных вредных выбросов в свете решений Парижской (2015 г.) конференции по климату;

б) внесение предложений о развитии стекольного РФ в «Стратегию научно-технологического развития России на долгосрочный период», которую готовит «Совет по науке и образованию при Президенте РФ» (поручение В.В. Путина от 21.01.16), включая выработку конкретных практических инструментов для реализации Стратегии.

ЛИТЫЕ АСФАЛЬТОПОЛИМЕРСЕРОБЕТОННЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ЯМОЧНОГО РЕМОНТА И СТРОИТЕЛЬСТВА ПОКРЫТИЙ НЕЖЕСТКИХ ДОРОЖНЫХ ОДЕЖД АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ ПОВЫШЕННОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ

**Братчун В.И., д-р техн. наук, проф.,
Беспалов В.Л., канд. техн. наук, доц.,
Пактер М.К., канд. техн. наук, доц.,
Стукалов А.А., канд. техн. наук, ассистент,
Ромасюк Е.А., канд. техн. наук, ассистент**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

В связи с ростом интенсивности и грузонапряженности движения транспортных средств важную роль приобретает своевременность и качество работ по текущему и капитальному ремонту покрытий асфальтобетонных дорог [1, 2]. Это обусловлено тем, что большинство автомобильных дорог в странах СНГ были рассчитаны на нагрузки группы Б (60 кН на ось) или группы А (100 кН на ось) ВСН 46-83. В то же время нормативным документом в России ОДН 218.046-01 расчетные автомобильные нагрузки на ось колеса установлены 115 кН и даже 130 кН. Следствием этого является повышение требований, предъявляемых к дорожно-строительным материалам, применяемых для ремонта и технологиям ремонтных работ. Дорожно-эксплуатационные службы ежегодно выполняют значительный объем работ по текущему ремонту, прежде всего, покрытий автомобильных дорог, основным видом которого является ликвидация ямочности.

В настоящее время расходы, связанные с текущим ремонтом автомобильных дорог (ликвидация выбоин, просадок, наплывов и других пластических деформаций, обновление шероховатости покрытий и заливка трещин на покрытия и др.) составляют 60% от стоимости строительства [2].

Несмотря на то, что ямочность на дорогах возникает практически круглогодично (особенно при неблагоприятных погодных условиях: температура ниже 0°C, относительная влажность более 80%), ее устраняют в основном при температурах выше 10°C осенью и выше 5°C весной [1, 2]. Несвоевременность выполнения текущего ремонта вызывает в дальнейшем существенное увеличение объемов ремонтных работ и снижает безопасность движения. Например, вследствие неровностей проезжей части автомобильных дорог и недостаточной фрикционной способности дорожных покрытий в Украине происходит

20% и 17% ДТП, соответственно [3]. Таким образом, устранение разрушений в начальной стадии при неблагоприятных погодных условиях позволило бы в три раза уменьшить объем работ по текущему ремонту дорожных покрытий в теплый период года [1]. В связи с этим возникает задача устранения, прежде всего, ямочности в осенне-зимний период. Однако проведение ремонтных работ в условиях пониженных температур воздуха и повышенной влажности приводит к проблемам удобоукладываемости, «приживаемости» и формирования материала в выбоине, а также долговечности отремонтированного покрытия.

Анализ мирового опыта текущего ремонта покрытий автомобильных дорог свидетельствует о том, что для повышения долговечности отремонтированных конструктивных слоев покрытий нежестких дорожных одежд используют асфальтобетонные смеси, улучшенные поверхностно-активными веществами, битумополимерные смеси (битумы, модифицированные олигомерами и полимерами, комплексными добавками), асфальтополимерсеробетонные смеси, эластомерные составы; составы на основе вспененных битумах; влажные органоминеральные смеси; литые асфальтобетонные смеси; экзотермические составы; способы обратной пропитки и применения водорастворимых олигомеров; регенерация асфальтобетонных покрытий методами «Рипейвер» и «Ремикс»; технология рециклинга; струйно-инъекционная технология и др. [1, 2, 4, 5].

Одним из наиболее эффективных материалов для ямочного ремонта покрытий автомобильных дорог в неблагоприятных погодных условиях являются литые асфальтополимерсеробетонные смеси [6]. Высокая температура укладки литых смесей (155-160°C) и избыток органического вяжущего, а также качество органического клея способствует хорошей адгезии нового материала к стенкам и дну выбоины. Литые асфальтополимерсеробетонные смеси не требуют уплотнения. После остывания смеси движение по отремонтированному участку возобновляется.

Разработан инновационный проект «Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности» включающий инновационные характеристики проекта; степень новизны проекта; научно-технический задел по проекту; описание инновационного проекта; оценка рынка сбыта, конкуренция рынка, стратегия маркетинга; организационный план разработки проекта и производства инновационного проекта; финансовый план проекта; эффективность проекта.

Покрyтия из литого асфальтополимерсеробетона водонепроницаемы, обладают абсолютной коррозионной стойкостью, трещино- и износостойки, характеризуются высокой усталостной долговечностью. Характерно, что в сравнении с известными литыми асфальтобетонными смесями ГОСТ Р 54401–2011 предлагаемая литая асфальтополимерсеробетонная смесь характеризуется более низкой энергоемкостью производства $T = 155-160^{\circ}\text{C}$ против $215-230^{\circ}\text{C}$, более широким интервалом вязкоупругого поведения $\text{ИП} = 107,5^{\circ}\text{C}$ против $60-70^{\circ}\text{C}$, более высокой деформативной способностью в области отрицательных температур $T_{\text{ст}} = -32^{\circ}\text{C}$ против $T_{\text{ст}} = -15^{\circ}\text{C}$. Асфальтополимерсеробетоны характеризуются следующими показателями качества: средняя плотность – 2290кг/м^3 ; водонасыщение по объему – $0,22\%$; предел прочности при сжатии, при 20°C более $2,5\text{ МПа}$, при 50°C более $1,1\text{ МПа}$; предел прочности на растяжение, при изгибе при 0°C не менее $5,6\text{ МПа}$; подвижность смеси при 170°C (осадка конуса), не менее 30 мм ; погружение штампа при 40°C , не более 4 мм ; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении $K_{\text{вд}} = 1,0$; коэффициент морозостойкости после 100 циклов попеременного замораживания-оттаивания $F = 0,72$; коэффициент теплового старения в климатической камере ИП-1 после 1500 часов при температуре 70°C и ультрафиолетовом облучении $K_{\text{ст}} = 1,25$; литые асфальтополимерсеробетона характеризуются более высокой сдвигоустойчивостью при испытании по методике Маршалла при 60°C , устойчивость $P = 23,1\text{ кН}$ против $15,3\text{ кН}$ для горячего асфальтобетона (тип Б по гранолометрии); щебень фракции – $15-2,5\text{мл}$ ($40-50\%$); песок – $19,5-33,5\%$ масс.; минеральный порошок активированный бутадииенметилстирольным каучуком $0,5\%$ по массе $12,6-20\%$ мас.; битумополимерное вяжущее $6,37-10,5\%$ мас. сверх 100% минеральной части (битум нефтяной дорожный модифицирован 2% бутадииенметилстирольного каучуку СКМС-30 и 30% технической серы).

Установлено, что в интервале температур от 20°C до минус 10°C усталость асфальтополимерсеробетона при времени нагружения $0,1\text{ сек}$ и напряжениями $0,4-0,45\text{ МПа}$ в два раза выше, чем у стандартного горячего асфальтобетона.

В настоящее время изготавливаются комплекты для транспортирования литых асфальтобетонных смесей КДМ-1501, асфальтоукладчики и технологическое оборудование для производства и укладки литых асфальтополимерсеробетонных смесей.

При небольших объемах работ, например, при устройстве слоя износа ($h = 2$ см) укладывать литую асфальтобетонную смесь можно вручную.

Стоимость предлагаемой литой асфальтополимерсеробетонной смеси на 20% дороже горячей асфальтобетонной смеси, но срок ее эксплуатации 20-25 лет, в то время как срок эксплуатации традиционного асфальтобетонного покрытия до капитального ремонта 8-10 лет. Годовая плановая прибыль от внедрения 50 тыс. т литых асфальтополимерсеробетонных смесей при устройстве слоев износа составит 69500000 рублей. Это обусловлено значительным повышением долговечности дорожного покрытия. Ориентировочная стоимость проектных работ и дополнительного оборудования для производства, транспортирования и укладки литых асфальтополимерсеробетонных смесей 6766751 рублей.

Литые асфальтополимерсеробетонные смеси получают по технологии, включающей: поверхностную активацию раствором бутадиенметилстирольного каучука минерального порошка; приготовление битумополимерсерного вяжущего, представленного нефтяным дорожным битумом БНД 40/60, бутадиенметилстирольным каучуком (2% мас.) и технической серой (30-35% мас.); производство асфальтополимерсеробетонной смеси в асфальтосмесителе принудительного действия.

Оптимальные составы литых асфальтополимерсеробетонных смесей определены с использованием метода экспериментального статистического моделирования.

Изучены физические и деформационно-прочностные свойства литых дорожных бетонов. Разработаны «Рекомендации по производству и применению литых асфальтополимерсеробетонных смесей для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд в неблагоприятных погодных условиях». Выполнено технико-экономическое обоснование целесообразности финансирования проекта.

Приоритет разработок подтвержден патентом Украины № 82922. Преимущество предлагаемых решений, по сравнению с лучшими достижениями стран СНГ и мира, (Германия), (Франция), и др. заключается в том, что при производстве асфальтобетонными заводами литых асфальтополимерсеробетонных смесей достигаются следующие эффекты: снижение энергоемкости производства смеси; повышение долговечности слоев износа и отремонтированных карт дорожных одежд; продлевается дорожно-строительный сезон на 15-20% и межремонтные сроки покрытия (20-25 лет).

Как следует из данных, приведенных в финансовом плане проекта, при первоначальных затратах в 40000000 рублей на реконструкцию АБЗ по производству литых асфальтополимерсеробетонных смесей рентабельность работы завода составит 126%, а срок окупаемости – 2,6 года.

Список литературы:

- 1 Мозговой В.В., Мерзликин А.Е., Мозговая А.Я. Прогрессивные технологии капитального ремонта дорожных одежд // Каталог-справочник: Дорожная техника. Санки - Петербург: изд-во ООО «Славутич», 2007. С. 126-139.
- 2 Зубков А.Ф., В.Г. Однополько, Е.Ю. Евсеев Технология ремонта дорожных покрытий автомобильных дорог с применением горячих асфальтобетонных смесей // М.: Издательский дом «Спектр». 2013. 180 с.
- 3 Редзюк А.М. Державна концепція підвищення безпеки руху дорожнього руху в Україні // Автошляховик України №2, 2006. С. 6-14.
- 4 Веренько В.А. Конструирование и расчет дорожной одежды повышенной долговечности // Минск: БНТУ. 2012. 79 с.
- 5 Гохман Л.И. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон // М.: ЗАО «ЭКО-ИНФОРМ». 2008. 117 с.
- 6 Братчун В.И., Беспалов В.Л., Пактер М.К., Доля А.Г. Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта внутригородских асфальтобетонных дорог // Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля. Луганск, ЛГУ, №2 (2), 2016. С. 20-23.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ИЗВЕСТНЯКА В КАЧЕСТВЕ МИНЕРАЛИЗАТОРА ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА НА ООО «СТАРОЦЕМЕНТНЫЙ ЗАВОД»

**Будникова В.С., магистрант,
Мишин Д.А., канд. техн. наук, доц.,
Перескок С.А., канд. техн. наук, доц.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Действие минерализаторов сводится к снижению температуры появления расплава в смеси, что повышает длительность реакции алитообразования, при чём в присутствии минерализаторов увеличивается количество расплава и изменяются его свойства, а также создаются более благоприятные условия для растворения CaO и C_2S и кристаллизации алита[1]. В литературе имеются данные о положительном влиянии на процессы минералообразования и свойства клинкера марганецсодержащих добавок [2-4]. В посёлке Улу-Теляк Пермского края находится месторождение марганецсодержащей руды, которую можно использовать в качестве минерализатора. Химический состав марганецсодержащей руды характеризуется наличием преобладающего количества карбоната кальция. Ранее данную минерализующую добавку в цементной промышленности не использовали.

Испытания проводили в два этапа. На первом этапе марганецсодержащий известняк использовали просто как добавку, а на втором этапе им заменяли часть железистого компонента, так как оксид марганца в портландцементной сырьевой смеси ведет себя аналогично оксиду железа. Для проверки эффективности использования марганецсодержащего известняка на ООО «Староцементный завод» приготовили экспериментальный шлам с содержанием 0,64% оксида марганца для первого этапа испытаний и с содержанием 0,59% - для второго этапа, с пониженным на 0,28 абс. % содержанием Fe_2O_3 . Коэффициент насыщения во всех исследуемых шламах равен 0,92. Химический состав сырьевых материалов и шлама приведены в табл. 1 и табл. 2 соответственно.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов, %

Материал	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	R ₂ O	ППП
Известняк 1 (основной)	0,15	сл.	сл.	55,81	0,35	-	-	-	43,32
Известняк 2 (основной)	0,28	0,21	0,64	54,71	0,46	-	-	0,82	42,5
Известняк Месторождения п.УлуТеляк	1,48	2,20	6,65	44,45	1,40	8,49	0,07	0,49	34,74
Глина	5,32	14,93	66,21	2,79	1,12	-	0,77	2,8	5,92
Железосодержащая добавка	53,17	5,59	31,81	3,56	1,26	-	-	-	0,00

Таблица 2 – Средняя характеристика шлама, используемого на ООО «Староцементный завод» за период наблюдений, %

Материал	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	R ₂ O	ППП
Известняк 1 (основной)	0,15	сл.	сл.	55,81	0,35	-	-	-	43,32
Известняк 2 (основной)	0,28	0,21	0,64	54,71	0,46	-	-	0,82	42,5
Известняк Месторождения п.УлуТеляк	1,48	2,20	6,65	44,45	1,40	8,49	0,07	0,49	34,74
Глина	5,32	14,93	66,21	2,79	1,12	-	0,77	2,8	5,92
Железосодержащая добавка	53,17	5,59	31,81	3,56	1,26	-	-	-	0,00

Работа печи на рядовом шламе характеризовалась стабильными параметрами. Производительность печи размером Ø 3,6×69 м составляла 17,5т/ч, а удельный расход топлива 243,5 кут/т кл. При обжиге экспериментального шлама 1 производительность печи повысилась до 18,9-19,2 т/ч (8-9,7%), а при обжиге экспериментального шлама 2 с 18,6 т/ч до 20 т/ч (7,5%). Удельный расход топлива при этом снизился до 235,8 кут/т кл в первом случае и с 244,5 до 241,4 кут/т кл – во втором.

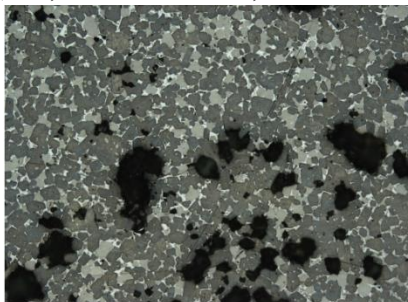
Экспериментальный клинкер, полученный из экспериментального шлама 1, характеризовался несколько меньшим размером гранул, при этом также наблюдалась его повышенная пористость. Цемент, полученный из экспериментального клинкера первого этапа испытаний промышленным помолом в мельнице $\varnothing 2,6 \times 13,5\text{м}$ (табл.3), обладал высокой активностью.

Таблица 3 – Результаты физико-механических испытаний исследуемых цементов марки ПЦ 500 –Д0, промышленного помола

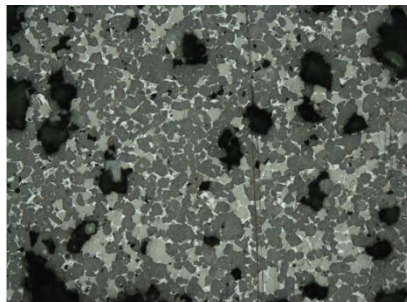
Наименование	Удел. поверх., м ² /кг	Остаток на сите 008, %	Прочность при изгибе и на сжатие образцов, МПа					
			3сут		7сут		28сут	
			изг.	сж	изг	сж	изг	сж
Экспериментальный клинкер 1	358	5,8	5,7	33,6	6,6	41,0	7,8	53,3
	377	3,2	6,3	35,4	6,7	43,8	7,6	55,3
	378	2,1	6,9	42,9	7,0	44,2	8,5	55,2
	371	3,7	6,3	37,3	6,8	43,0	8,0	54,6
Рядовой клинкер 2	364	3,5	6,3	39,2	7,3	48,5	8,3	57,0
	361	1,5	7,2	43,9	7,6	47,2	8,1	56,2
	362,5	2,5	6,8	41,6	7,5	47,9	8,2	56,6
Экспериментальный клинкер 2	346	3,7	6,3	39,8	7,1	45,8	7,9	53,4

По результатам петрографического анализа было установлено, что экспериментальный клинкер, приготовленный на втором этапе испытаний, характеризуется хорошо выраженной гломеробластической структурой, в то время как рядовой клинкер обладает монадобластической структурой (рис.1). Это сказывается на прочностных показателях цементов. У цементов, полученных из клинкеров с монадобластической структурой, наблюдается прочности выше, чем у цементов с гломеробластической структурой. Экспериментальный клинкер показывает на $\approx 3\text{МПа}$ меньше прочность, чем рядовой клинкер. Была отмечена высокая пористость

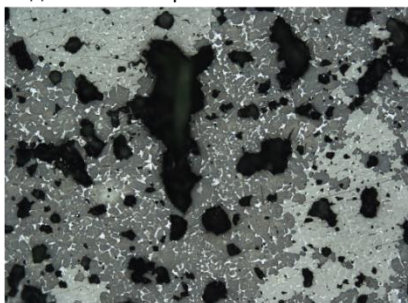
экспериментального клинкера, что может привести к более лёгкому помолу клинкера. При измельчении экспериментального клинкера второго этапа в мельнице, её производительность увеличилась с 17 т/ч для рядового цемента до 18т/ч для экспериментального цемента. Потребление электроэнергии снизилось на главном приводе мельницы с 50,1 до 46,0 кВтч/т или на 8,2%.



Рядовой клинкер

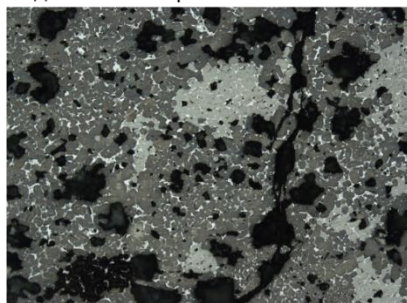


Рядовой клинкер



— 200 мкм

Экспер-ный клинкер (11.04. 14:10)



Экспер-ный клинкер (12.04. 08:15)

Рисунок 1 – Микроструктура промышленных клинкеров (данные заводской лаборатории)

Средняя активность цемента промышленного помола в мельнице составляет у рядового несколько больше - 56,6 МПа, чем у экспериментального - 53,4 МПа (см. табл.3). Это можно объяснить различием в микроструктуре получаемых клинкеров, а также его сниженной удельной поверхностью.

Вывод:

1) Ввод марганецсодержащего известняка в качестве минерализатора в количестве обеспечивающим до 1% MnO в клинкере,

позволяет увеличить производительность печи примерно на 8-9,7%, снизить удельный расход топлива на обжиг клинкера на 7,7 кут/т кл. , получить клинкер, характеризующийся меньшим гранулометрическим составом и повышенной пористостью.

2) Обжиг сырьевой смеси, в которой количество оксида железа было снижено на абс. 0,28%(содержание MnO 0,6-1% по клинкеру) в сравнении с рядовой сырьевой смесью позволил увеличить производительность печи на 7,5%. Удельный расход топлива уменьшился на 3,1 кут/т кл. Помол экспериментального цемента второго этапа испытаний, в сравнении с рядовой сырьевой смесью, позволил увеличить производительность мельницы с 17 до 18 т/ч (5,9%), при содержании 0,59% оксида марганца в экспериментальном шламе. При этом удельный расход электроэнергии на помол цемента снизился на главном приводе мельницы на 8,2%.

3) Ввод марганецсодержащего известняка, в качестве минерализирующей добавки, оказал положительное влияние на работу оборудования, что в свою очередь приводит к экономии как топлива, так и электроэнергии. Также предполагается, что прочностные показатели останутся как у рядового ПЦ или даже будут выше, если повысить значение удельной поверхности и получить экспериментальный клинкер с монаодластической структурой.

Список литературы:

- 1 Мишин Д.А. О растворимости $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и CaO в клинкерном расплаве / Инновационные материалы и технологии: сб. докл. Междунар.науч.-практ. конф., Белгород, 11-12 окт. 2011 г./ Белгор. гос. технол. ун-т. Белгород: Изд-во БГТУ. 2011. Ч3. 346 с.
- 2 Тимашев В.В., Макаров Н.И., Осокин А.П., Рязин В.П., Макаров А.Н. Формирование, состав и свойства марганецсодержащего портландцемента. Издание сорок пятое. М.: Труды НИИцемента. 1977. С.14-22.
- 3 Киряева Е.Э., Щёткина Т.Ю., Влияние марганецсодержащих добавок на фазовый состав и свойства цементного клинкера / Издание сорок четвёртое. М.: Труды НИИцемента, 1978. С.58-72.
- 4 Барбанягрэ В.Д., Шамшуров В.М., Кирилкина О.А., Тимошенко Т.И. Влияние примесных элементов в составе оксида кальция на минералогический состав и активность клинкера / М.: Сборник научных трудов, 1982. С.47-53.

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ВОЛНОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АКУСТИЧЕСКИХ СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ

**Вайсера С.С., аспирант,
Пучка О.В., канд. техн. наук, проф.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

В настоящее время наиболее перспективными и универсальными материалами являются композиты различного назначения, в которых стекло является матрицей, образующих сплошную порочаеистую структуру. Одним из таких материалов является ячеистое стекло – пеностекло [1-2]. Достоинства пеностекла – низкая теплопроводность, сравнительно большая прочность по отношению к его плотности и полностью неорганический состав.

Все вышеперечисленные характеристики обусловлены равномерным распределением закрытых мелких пор в объеме материала. За счет этого теплоизоляционное пеностекло обладает высоким коэффициентом отражения звука β . Поэтому его можно использовать как для теплоизоляции, так для изоляции от воздушного шума при наружной отделке ограждающей конструкции.

Однако, для отделки внутренних помещений, как правило, отражающая способность материала (перегородок) недостаточна, так как отраженные звуковые волны будут усиливать шум в помещении. В данном случае необходимо, чтобы структура материала поглощала большую часть кинетической энергии падающей на него звуковой волны. Поэтому известны работы, в результате которых было получено звукопоглощающее звуковую волну пеностекло, с открытой пористостью в объеме материала [3-5]. Но известное звукопоглощающее пеностекло обладает рядом недостатков, таких как повышенное водопоглощение и плотность изделий, а также сравнительно низким коэффициентом звукопоглощения.

В данной работе использовалось пеностекло, полученное на углеродсодержащем газообразователе (выступающее как звукоизоляционный материал) и на ранее разработанном комплексном газообразователе (звукопоглощающий материал) [6].

Результаты экспериментов по определению физико-технических параметров приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-технические параметры исследуемых материалов

Вид пеностекла	Плотность, кг/м ³	V _(вес) , %	V _(об) , %	Π _и
Звукоизоляционный	130-160	6	2,5	93,1
Звукопоглощающий	200-210	28-30	16-18	90,6

В работах автора [7] упоминается оценка главной характеристики звукопоглощающих материалов и изделий – коэффициент звукопоглощения α – который определяют расчетным путем по волновым параметрам материала и экспериментальными методами с помощью акустического интерферометра или реверберационной камеры. Часто эффективность звукопоглощающих материалов оценивают по косвенным показателям, которыми являются структурный фактор (характеристика) и сопротивление материала продуванию постоянным воздухом γ при постоянном давлении [8].

Структурный фактор зависит от объема, вида и расположения пор. Для высокопористых материалов структурный фактор всегда больше единицы. Близкими к единице значениями характеризуются волокнистые материалы (минеральная и стеклянная вата и др.). Значения структурного фактора, близкие к 4, характерны для твердых акустических материалов средней плотности (ячеистые бетоны, акустические штукатурки, пеногипс и др.) Повышение значений структурного фактора связано с увеличением плотности акустических материалов и понижением их звукопоглощающих свойств [8].

Для определения структурного фактора использовали следующие формулы:

А поскольку в среде с внутренним трением скорость распространения процесса является комплексной величиной, то постоянная распространения в общем случае также выражается в комплексной форме [8]:

$$J = \alpha + j\beta$$

где α – показатель затухания амплитуд ρ_0 и v_0 , см⁻¹, β – фазовая постоянная, см⁻¹, показывающая с какой частотой и скоростью происходит распространение колебания.

Постоянная распространения не зависит ни от координаты, ни от времени и является волновым параметром пористой среды.

Поскольку в среде с внутренним трением возникает разность фаз между избыточным звуковым давлением и колебательной скоростью, то

волновое сопротивление выражают в комплексной форме $W = W_a - W_i$ и может быть рассчитано по эмпирическим формулам:

$$W_a = 1 + Q_n$$

$$W_i = Q_n \left[1 + \frac{n^2(1 + 2\sqrt{n})}{1 + n^4} \right]$$

Формула определения показателя затухания амплитуд ρ_0 и v_0 выражается:

$$\alpha = K n Q_n$$

где K – волновое число, см^{-1} , n – пористость, Q_n – структурная характеристика материала.

Волновое число определяется по формуле:

$$K = \frac{2\pi f}{C_0}$$

где f – частота звука, Гц; C_0 – скорость звука в воздухе (при $t = 20^\circ\text{C}$, 343м/с).

Структурная характеристика Q_n определялась по формуле:

$$Q_n = \frac{15(1-n)}{D\sqrt{n\varepsilon}} \sqrt{\frac{\mu}{K\rho_0 c_0}}$$

где n – пористость, D – диаметр поры, см; ε – отношение числа открытых ячеек ко всему числу ячеек, $\mu = 1,81 \cdot 10^{-5}$ коэффициент динамической вязкости воздуха, Па с; K – волновое число, см^{-1} ; ρ_0 – плотность воздуха, (при $t = 20^\circ\text{C}$, $1,20 \text{ кг/м}^3$); C_0 – скорость звука в воздухе (при $t = 20^\circ\text{C}$, 343 м/с).

На рис.1 приведены данные распределения по диаметру пор полученных стеклокомпозитов, представленные в виде столбчатых графиков.

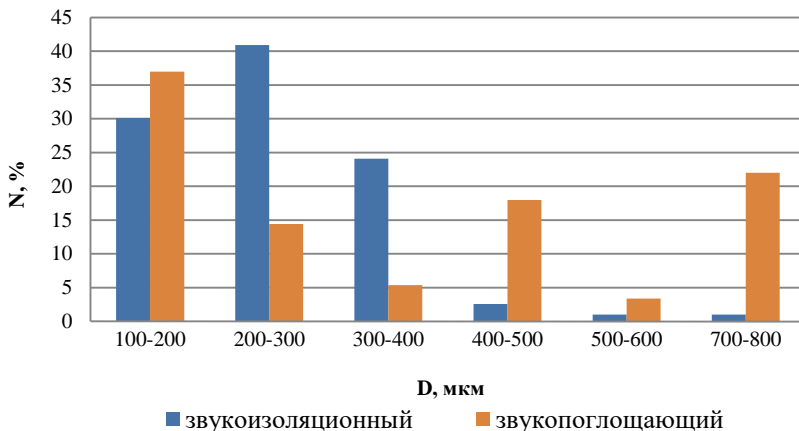


Рисунок 1 – Графическое распределение диаметров пор полученных пеностеклокристаллических материалов

Как видно из рис.1 у полученных стеклокомпозитов, распределение диаметров пор различное. Так, у стеклокомпозита полученного на основе углеродсодержащего газообразователя распределение пор однородное, уномодальное и подчиняется распределению Гаусса, тогда как у стеклокомпозита полученного на основе комплексного газообразователя распределение существенно неоднородно и бимодально.

Данные по структурному фактору приведены в табл.2.

Таблица 2 – Структурные характеристики исследуемых материалов

Вид пеностекла	Q _n при частоте, Гц.					
	1 25	2 50	5 00	1 000	2 000	4 000
Звukoизоляционный	1 1,2	8 ,5	6 ,3	4, 6	3, 15	1, 52
Звukoпоглощающий	2 7	2 2	1 0,1	8, 2	6, 7	3, 4

Коэффициент звукопоглощения (α_p) был определен экспериментально и рассчитаны по формулам в частотном диапазоне 125-4000 (табл. 3).

Таблица 3 – Коэффициенты звукопоглощения исследуемых материалов

Материал	Уровни звукового давления в октавных полосах частот, дБ					
	1 25	2 50	5 100	1 200	2 400	4 800
Звукоизолирующий	0,08	0,11	0,14	0,18	0,21	0,3
Звукопоглощающий	0,14	0,19	0,52	0,67	0,81	0,79

На графике (рис.2) представлены коэффициенты звукопоглощения, полученные расчетным и экспериментальным способами.

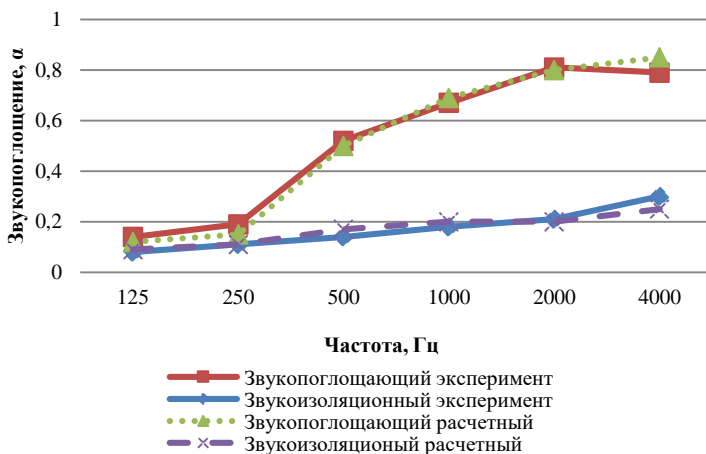


Рисунок 2 – Сравнительная характеристика значений звукопоглощения (α) полученные расчетным и экспериментальным способами

Как видно из рис.2, результаты расчета хорошо подтверждаются экспериментальными измерениями. Поэтому эмпирические формулы могут быть использованы для количественной оценки волновых параметров на любой заданной частоте (от 125 до 4000 Гц).

Список литературы:

1. Сапачева Л.В., Горегляд С.Ю. Пеностекло для экологичного строительства в России / Строительные материалы. №1, 2015. С. 30-32.

2. Минько Н.И., Пучка О.В., Степанова М.Н., Вайсера С.С. Теплоизоляционные стекломатериалы. Пеностекло. Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. 262 с.
3. Радоуцкий В.Ю., Ветрова Ю.В. Теоретические и экспериментальные исследования звукоизолирующей способности теплоизоляционных плит на основе пеностекла // Вестник БГТУ. 2015 № 5. С.45-49.
4. Семухин Б.С., Вотинов А.В., Казьмина О.В., Ковалев Г.И. Влияние малых добавок диоксида циркония на акустические свойства пеностекольных материалов // Вестник ТГАСУ. 2014. № 6 (47). С. 123-131.
5. Патент РФ 2266874 Шихта для изготовления пеностекла / Балясников В.И., Кириченко С.Э., Шутов А.И., Мосьпан В.И., Воля П.А. Заявл. 30.04.2002. Оpubл. 10.11.2003 Бюл. №2.
6. Вайсера С.С., Пучка О.В., Лесовик В.С. и др. Эффективные акустические стеклокомпозиты / Строительные материалы. №5, 2016. С.17-21.
7. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий / Ю.П. Горлов. М.: Высш. шк., 1989. 384 с.
8. Звукоизоляция и звукопоглощение: Учебн.пособие для студентов вузов / Л.Г. Осипов, В.Н. Бобылев, Л.А. Борисов и др.; под ред. Г.Л.Осипова, В.Н. Бобылева. М.: ООО «Издательство АСТ»: ООО «Издательство Астрель», 2004. с. 450

ПЕНОБЕТОН НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Воронцов В.М., канд. техн. наук, доц.,

Лесовик Р.В., докт. техн. наук, проф.,

Помошников Д.Д., магистрант,

Воронов В.В., аспирант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Реализация теоретических положений и системный подход к решению проблем, сформулированных в рамках геоники, позволили разработать методологические основы создания эффективных строительных композитов [1-3]. Сегодня перед учеными стоят задачи по разработке композиционных материалов, обладающих улучшенными теплотехническими параметрами. Ограждающие конструкции зданий и сооружений должны отвечать повышенным требованиям к сопротивлению теплопередаче, что позволит сократить потери тепла, а значит, и снизит потребление энергоресурсов. Немаловажное значение имеет и звукопоглощающая способность таких материалов. Сравнительная характеристика наиболее распространенных теплоизоляционных и акустических материалов свидетельствует о том, что по комплексу свойств наиболее перспективно применение композиционных теплоизоляционных и акустических материалов на основе пенобетона.

В настоящее время во всех регионах России интенсивно увеличивается выпуск пенобетонов. Этому способствуют простота технологии, доступность сырьевых материалов, относительно невысокая себестоимость, хорошие физико-механические и теплофизические свойства. Причем, из безавтоклавного пенобетона можно изготавливать крупные блоки, а также применять его для монолитного домостроения, при этом стоимость жилых малоэтажных домов можно снизить в 2–3 раза [4-8].

Задача получения пенобетона для энергоэффективного строительства с одновременным повышением его физико-механических свойств может быть решена за счет применения композиционных вяжущих с удельной поверхностью 500–600 м²/кг оптимального гранулометрического состава с усовершенствованной морфологией и характером поверхности частиц, с модификаторами и ультратонкими наполнителями [9-13]. Разработка специального композиционного

вяжущего, обладающего свойствами, обеспечивающими стабильность технологических процессов, протекающих на всех стадиях производства пенобетона – это реальная возможность существенно снизить производственные удельные затраты топлива и электроэнергии, увеличить объем производства и повысить качество вяжущего с минимальными капиталовложениями и обеспечить производство высокоэффективных пенобетонов.

В связи с этим актуально проведение исследований, направленных на получение композиционных вяжущих для пенобетонов.

Для проведения научно-исследовательской работы выбирались сырьевые материалы в соответствии с их доступностью, технологическими характеристиками и экономическими показателями, благоприятно влияющими на качество и себестоимость готовой продукции. В работе использовались местные вяжущие, техногенные наполнители и различные функциональные добавки:

1. Портландцемент марки ЦЕМ I 42,5н, Воронежский филиал «Евроцемент групп».

2. Отходы обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (ОММС) Стойленского горно-обогатительного комбината.

3. Добавки: гиперпластификатор Mupoplast, пенообразователь ПБ-Формула 2012.

Получение композиционных вяжущих веществ осуществлялось в два этапа:

1. Получение ВНВ-100 путем совместного помола цемента с гиперпластификатором.

2. Введение в ВНВ-100 отходов ММС с различной удельной поверхностью.

«Контрольное» вяжущее (объект сравнения) было получено введением в портландцемент исходной дисперсности ОММС с различной удельной поверхностью. Помол ОММС производился отдельно и доводился до значений удельной поверхности 300, 500 и 700 м²/кг.

ВНВ получали путем помола в вибрационной мельнице в течение 15–20 минут до удельной поверхности 550 м²/кг. Дозировка ОММС составляла 1, 3, 5, и 7% от массы цемента. При замешивании вяжущего теста с водой фиксировалось водоцементное отношение (В/Ц). Вяжущее тесто после тщательного перемешивания помещалось в металлические формы. Образцы извлекались из форм после суточного твердения в естественных условиях. Далее они подвергались тепловлажностной обработке в лабораторной пропарочной камере при температуре 90°С в

течение 6 ч. После пропаривания образцы высушивались в сушильном шкафу до постоянной массы (во избежание влияния фактора влажности на результаты). На высушенных образцах определялись значения плотности и прочности. Составы образцов и их физико-механические характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты физико-механических испытаний образцов композиционных вяжущих

№ состава	Состав вяжущего	В/Ц	Плотность, кг/м ³	Прочность При сжатии, МПа
1	А	0,145	2317	88,56
2	А+5 % ОММС-300	0,147	2339	92,09
3	А+7 % ОММС-300	0,155	2297	123,73
4	А+3 % ОММС-500	0,140	2312	113,48
5	А+5 % ОММС-500	0,145	2385	109,30
6	А+1% ОММС-700	0,137	2286	104,38
7	А+3% ОММС-700	0,140	2331	103,46

Обозначения: А – ВНВ-100 (ПЦ+0,3 % Muroplast); 300, 500 и 700 – значения удельной поверхности ОММС, м²/кг.

Анализ приведенных результатов установил, что образцы, изготовленные на вяжущем, модифицированном отходами ММС, имеют более высокие показатели механической прочности при практически неизменной величине средней плотности. При этом состав № 3 показал наибольшую прочность – 123,73 МПа, что соответствует приросту прочности по сравнению с контрольным составом в 1,4 раза.

Приведенные результаты выявили, что отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов модифицировали взятое за основу ВНВ-100, улучшив таким образом его физико-механические характеристики. Эти составы были в дальнейшем использованы для получения конструкционно-теплоизоляционного пенобетона.

Для получения пенобетона были взяты составы вяжущих №№3 и 4 предыдущего эксперимента, показавшие наилучший результат, и ВНВ-100, использованного в образцах контрольного состава. Образцы пенобетона получали по следующей технологии:

1. Производился помол вяжущего в шаровой мельнице;
2. В течение одной минуты осуществлялся подъем пены в смесителе;

3. В течении двух минут малыми порциями при перемешивании вводилось сухое вяжущее в пену для максимально равномерного распределения его в пене и во избежание его осаждения на дне смесителя;

4. Пенобетонная смесь заливалась в формы-кубы с длиной ребра 7,07 см.

Через сутки естественного твердения образцы извлекались из формы и проходили обработку в пропарочной камере (по режиму предыдущего эксперимента), затем высушивались в сушильном шкафу. После этого с образцов снимали линейные размеры и измеряли их массу. Затем на гидравлическом прессе они испытывались на прочность. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний образцов пенобетона

№ состава	Состав вяжущего	Плотность, кг/м ³	Прочность, при сжатии, МПа
1	ВНВ-100	373	1,55
2	ВНВ-100+7% ОММС-300	433	2.55
3	ВНВ-100+3 % ОММС-500	432	3.55

В эксперименте В/Ц принималось равным 0,33, содержание пенообразователя (в пересчете на сухое вещество) составляло 1 % от массы вяжущего, соотношение вода: пена 70:30.

Исходя из полученных данных, был сделан вывод о том, что лучшие характеристики проявил состав №3, так как показал наибольшую прочность.

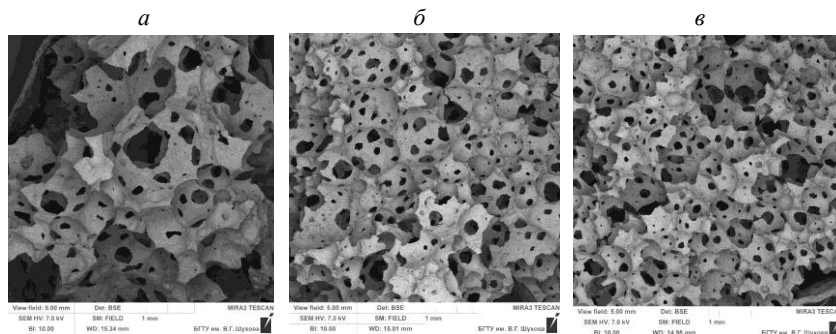


Рисунок 1 – Фотографии микроструктуры образцов состава: *а* – № 1, *б* – № 2, *в* – № 3.

Исследования микроструктуры образцов пенобетона выполнялись на растровом электронном микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LM. Фотоснимки приведены на рис. 1.

Как показали исследования (рис. 1), образец состава № 1 (контрольный состав) имеет рваную поровую структуру с большим разбросом размеров пор, чем объясняется низкая прочность контрольных образцов. Образцы составов №№ 2 и 3 характеризуются большим количеством пор с малым их разбросом по размерам и более равномерной структурой, что приводит к более высоким прочностным показателям.

На основе разработанного композиционного вяжущего был получен пенобетон с плотностью 430 кг/м³ и прочностью на сжатие 2,55–3,55 МПа. Такие характеристики соответствуют действующим стандартам по производству и применению ячеистых бетонов конструкционно-теплоизоляционного назначения.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов в качестве модификатора вяжущего при получении неавтоклавного пенобетона. Прочностные характеристики соответствуют показателям автоклавных газобетонов равных значений плотности.

Использование отходов ММС даст возможность расширить сырьевую базу производства ячеистых бетонов, и одновременно утилизировать скопившиеся промышленные отходы, наносящие экологический вред окружающей среде. Разработанные составы могут быть рекомендованы для практического внедрения в плане создания новых высокоэффективных композитов с целью оптимизации системы «Человек-материал-среда обитания».

Список литературы:

1. Лесовик, В.С. Геоника (Геомиметика) и проблемы строительного материаловедения / В.С. Лесовик // В сборнике: «Научные технологии и инновации». Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения), 2014. С. 224-229.

2. Лесовик, В.С. Влияние состава сырья на свойства безавтоклавных силикатных материалов / В.С. Лесовик, А.А. Володченко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 1. С. 10-15.
3. Лесовик, В.С. Долговечность безавтоклавных силикатных материалов на основе природного наноразмерного сырья / В.С. Лесовик, А.А. Володченко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 2. С. 6-11.
4. Lesovik V.S., Zagorodnuk L.H., Shkarin A.V., Belikov D.A., Kuprina A.A. Creating effective insulation solutions, taking into account the law of affinity structures in construction materials // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. Р. 1496-1502.
5. Сулейманова, Л.А., Неавтоклавные газобетоны на композиционных вяжущих: монография / Л.А. Сулейманова, В.С. Лесовик, А.Г. Сулейманов. Белгород, 2010. 151 с.
6. Патент РФ № 2264268. 05.08.2004. Вихреакустический классификатор / Гридчин А.М., Севостьянов В.С., Лесовик В.С., Зубков Д.Э., Шаталов А.В., Нечаев С.П.
7. Патент РФ № 2402583. 01.07.2009. Способ получения железоокисных пигментов / Лесовик В.С., Строкова В.В., Нечаев А.Ф., Стрельцова Т.П.
8. Патент РФ № 2427688. 05.04.2010. Энергосберегающий зимний сад / Гридчин А.М., Лесовик В.С., Кожевников В.П., Коняхин А.В.
9. Патент РФ № 2412920. 02.04.2009. Вяжущее / Лесовик В.С., Строкова В.В., Ходыкин Е.И., Кривенкова А.Н.
10. Лесовик, В.С. Изучение основных моментов в создании текстиль-бетона / В.С. Лесовик, Д.Ю. Попов, D. Nicke // В сборнике: «Наукоемкие технологии и инновации». Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения), 2014. С. 237-241.
11. Bessmertnyi V.S., Lesovik V.S., Krokhin V.P., Puchka O.V., Nikiforova E.P. The reducing effect of argon in the plasma treatment of high-melting nonmetallic materials (a review) // Glass and Ceramics. 2002. Т. 58. № 9-10. Р. 362-364.
12. Лесовик, В.С. Силикатные изделия на гранулированных заполнителях для сейсмостойкого строительства / В.С. Лесовик, А.В. Мосьпан, Ю.А. Беленцов, Н.В. Ряпухин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. № 4. С. 62-65.
13. Лесовик, В.С. Архитектурная геоника. взгляд в будущее / В.С. Лесовик // Вестник Волгоградского ГАСУ. Серия: Строительство и архитектура. 2013. № 31-1 (50). С. 131-136.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА СТЕКОЛЬНОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ И ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ЕЁ ОСНОВЕ

**Гливук А.С., аспирант,
Гливук Е.А., магистрант,
Онищук В.И., канд. техн. наук, доц.,
Дороганов Е.А. канд. техн. наук, доц.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Отечественный и зарубежный опыт в области разработки технологий утилизации многих видов отходов, свидетельствует об их высокой экологической и экономической значимости. В полной мере это относится и к утилизации отходов стекла [1].

С точки зрения экологии полномасштабная и эффективная утилизация отходов стекла сегодня крайне необходима. Бой стекла не подвержен ни термическому, ни химическому, ни биологическому разложению и долгие годы является источником загрязнения земельных территорий, водоемов, а также травматизма в местах отдыха населения.

Кроме того, в любом населенном пункте население приобретает стеклянную тару. Так, информационное агентство «Бел.Ру» подсчитало [2], что семья из 4 человек в год выбрасывает порядка 1 тыс. штук стеклянных бутылок. Если принять во внимание что население Белгорода на 2015 г составляло более 380 тыс. человек, то в год необходимо утилизировать 95 млн. единиц стеклянной тары различной вместимости. Если принять среднюю массу условной единицы стеклянной тары (бутылки, флаконы и т.п.) за 0,3 кг, то в год населением только одного областного центра в ТБО отправляется порядка 28,5 млн. т стеклобоя. Около 50% данного объема отправляется и утилизируется стекольными заводами, оставшееся количество отправляется на свалки города, где требует затрат на захоронение.

Создание эффективных в технологическом и техническом аспектах технологий утилизации стекольного боя занимает умы специалистов уже более полувека. Несомненно, стекольный бой является эффективным возобновляемым компонентом стекольных шихт, но в этом «круговороте» его жизненного цикла до 50% не возвращается в стекловаренную печь, образуя так называемый несортный, некондиционный стеклобой, поэтому эффективная утилизация

несортного стеклобоя являлось предметом многих технологических разработок.

Доказано, что из стеклобоя можно получать стеклокремнезит, глассфальт, стеклянную смальту, пеностекло и др. материалы на его основе. Нецелесообразно приводить литературные источники, описывающие технологии разнообразных продуктов в силу их многочисленности. Остановимся на таком продукте, как пеностекло – уникальном материале, обеспечивающем человеку эффективную тепло- и звукоизоляцию зданий, сооружений и оборудования. Разработанное в середине XX века и промышленно производимое в больших объемах, оно началу XXI стало резко терять свои позиции на рынке теплоизоляционных и звукоизоляционных материалов. Причина – высокая себестоимость, поскольку в качестве сырья для пеностекла использовался специально навариваемый стеклобой. Второй «бедой», снизившей заинтересованность в пеностекле явилось появление менее дорогих органических и неорганических материалов сходного направления применения.

В поисках возможности снижения себестоимости пеностекла исследователи обратились к стекольному бою, обеспечив себе проблему в достижении достаточной стабильности технологического процесса вспенивания и обеспечения стабильности свойств конечного продукта.

В этом направлении с начала XXI века проводится многочисленные исследования, причем в качестве сырья пробуют использовать не только стеклобой, но и аморфные горные породы, керамику, шлаки, золы и т.п.

Одним из направлений развития технологии пеностекла является направление получения пеноматериала на основе стекольной вязущей суспензии (СВС), получаемой из некондиционного стеклобоя. Разрабатываемые принципы и параметры технологии вспенивания СВС практически доказали отсутствие у нее «чувствительности» к колебаниям состав стеклобоя, поскольку она не базируется [3,4] на реализации общепринятого принципа вспенивания выгорающими добавками, тесно связанного со спецификой процессов «вспенивания» стекломассы, образующейся при плавлении смеси порошка стекла и газообразователей [5].

В качестве сырья для получения СВС и пеноматериала на её основе, использовали смешанный бой стеклянной тары [6] различного цвета (табл.1).

Химический состав стекол различных марок, регламентированный требованиями ГОСТ 52022-2003[3], приведен в табл. 2.

Исследование химического состава используемого в экспериментах стеклобоя различного цвета показали, что их состав отличается от требований [3], в них сильно завышено содержание щелочных металлов и занижено содержание кремнезема.

Химический состав стеклобоя разного цвета представлен в табл.3.

Таблица 1 – Состав шихт для получения СВС

Цвет стекла	Марка стекла	Масса, кг	Содержание, %
Коричневый	КТ-1	17,92	24,9
Оливковый	ЗТ-2	18,78	26,1
Зеленый	ЗТ-1	10,85	15,0
Бесцветный	БТ-1	24,43	34
Всего		71,98	100

Таблица 2 – Марки и химический состав стекла согласно требованиям ГОСТ 52022-2003

Марка стекла	Содержание оксидов, % по массе						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	RO	Na ₂ O	SO ₃ ≤	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
БТ-1	72	2,5	11	14	0,5	-	-
БТ-2	72,5	1,4	12,5	13,2	0,5	-	-
ПТ	71,6	3,0	11	14	0,4	-	-
ЗТ-1	71	3,5	11	14	0,3	-	0,2
ЗТ-2	69	4,2	11	14	0,3	1,5	-
КТ-1	71,4	3,3	11	14	0,3	-	-

Таблица 3 – Состав стеклобоя по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Цвет стекла	Содержание оксидов, % по массе					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO+MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃	Cr ₂ O ₃
Бесцветный	69,19	2,38+0,06	10,48+1,89	15,43+0,18	0,13	-
Зеленый	67,29	2,52+0,29	9,36+3,72	15,88+0,38	-	0,22
Оливковый	67,15	2,65+0,31	9,14+4,04	15,85+0,6	-	-
Коричневый	67,9	2,5+0,39	9,58+2,96	15,84+0,41	-	0,09

Отличия фактического химического состава стеклобоя от регламентированного ГОСТ 52022-2003 можно объяснить тем фактом, что ряд заводов идут на сознательное увеличение содержания доли щелочных оксидов для получения более «длинного стекла». Такое решение обеспечивает более высокий коэффициент использования стекломассы при формовании изделий сложной конфигурации.

В качестве первого варьируемого параметра, определяющего кинетику помола СВС и свойства СВС, был взят исходный дисперсионный состав стекольного боя. Вместе с тем измельчение стеклобоя производилось различными способами, что определяло интенсивность его последующего измельчения при получении СВС.

Дифференциальные кривые распределения частиц после измельчения стеклобоя в щековой дробилке шаровой мельнице и центробежного истирателя приведены на рис.1 и рис. 2, соответственно.

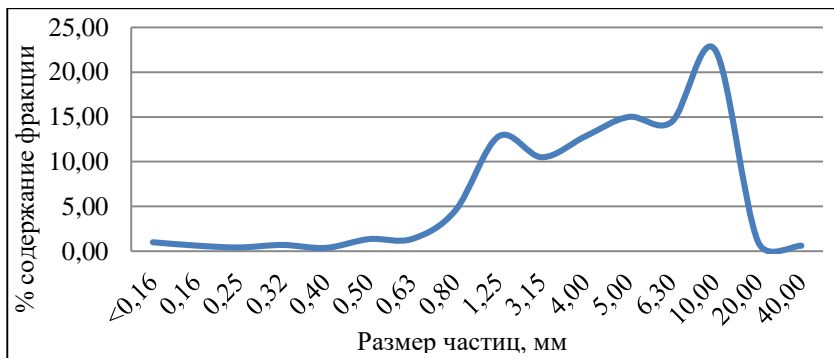


Рисунок 1 – Дисперсионный состав стеклобоя, измельченного в щековой дробилке

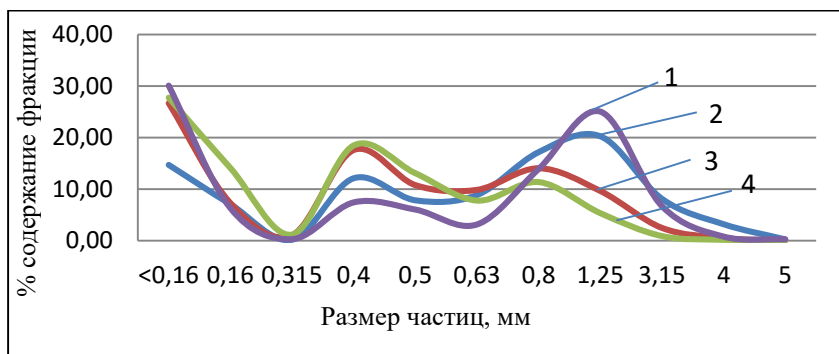


Рисунок 2 – Дисперсионный состав стеклобоя, измельченного различными устройствами

Согласно полученным данным (рис. 2) можно сделать вывод, что при воздействии центробежного истирателя (кривая 1) в течении 40

секунд производится больше пылевидной фракции, чем при истирающе-ударном воздействии, обеспечивающем шаровой мельницей в течении 10, 20 и 30 минут (кривые 2,3 и 4 соответственно). Дополнительное измельчение необходимо для получения двух гранулометрических пиков. Это позволило исследовать влияние характеристик мокрого помола от фракционного состава.

Существующая информация о методах получении стекольной суспензии [3,4,7,8] не освещала вопросы нахождения оптимальных параметров помола и характера измельчения стеклобоя, а сам метод помола заключался в постадийной догрузке шаровой мельницы. Метод постадийной догрузки достаточно тяжело реализовать при масштабировании результатов в промышленных условиях, так как при использовании шаровой мельницы большого объема возникают проблемы с процессами остановки, открытием цапфы и ее герметичностью, а применение мельницы с полый цапфой не целесообразно в виду особой технологии получения СВС. Поэтому вариации с подготовкой стеклобоя позволили изучить возможность получения СВС с заданными свойствами одностадийным, бездогрузочным способом.

Исследования физических свойств затвердевшей СВС были произведены согласно методу, указанному в ГОСТ 7025-91[9], результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Водопоглощение образцов

№	Объем v , см ³	Масса m , г		Кажущаяся плотность ρ , кг/м ³	Водопоглощение, %
		Сухого образца	Водонасыщенного образца		
1	11,080	14,218	17,856	1283	25,6
2	15,840	21,108	27,002	1333	27,1
3	14,234	18,805	24,053	1321	27,9
4	14,533	19,747	25,330	1359	28,3
5	12,564	17,024	23,335	1355	37,1

Согласно полученным результатам плотность и водопоглощение образцов, полученных из тарного стекла бездогрузочным методом (образцы 1-3), ниже, чем у образцов из листового стекла (образцы 4,5), полученных догрузочным методом. Это позволяет предположить, что

полученная структура образцов характеризуется большей плотностью, что связано с повышенным содержанием в структуре гидратной воды и меньшим количеством воздуха за счет протекания химических реакций с образованием гидросиликатов щелочных металлов.

На следующем этапе для изучения влияния дисперсионного состава стеклобоя на свойства экспериментальных образцов пористых материалов были приготовлены суспензии по трем индивидуальным режимам. Исходный размер частиц стеклобоя по: 1 фракционному составу исходной смеси характеризуется 75% содержанием крупной (630-2000 мкм) фракции и 25% мелкой (30-630 мкм); 2 фракционному составу исходной смеси 50%: крупной и 50% мелкой фракции; 3 фракционному составу исходной смеси 25 % крупной и 75% мелкой фракции. СВС по 3 фракционному составу исходной смеси невозможно было отформовать вследствие ее низкой вязкости и высокой текучести, поэтому данные в работе не представлены, но ведутся исследования по возможности ее формования.

Для изучения фракционного состава исходной смеси на процесс вспенивания экспериментальных образцом затвердевшей СВС применялись температуры 710-890°C. Результаты, полученные по 1 и 2 фракционному составу исходной смеси (рис.2) представлены в табл.5,6 и обозначены на рис.3-6 кривыми 1 и 2 соответственно.

Таблица 5 – Физические свойства СВС полученной из порошка стеклобоя 1-го фракционного состава

Температура обработки, °С	Плотность(ρ), кг/м ³	Полный объем пор(P_n) [10], %	Прочность на сжатие($\sigma_{сж}$), МПа	Коэффициент вспучиваемости (K_v)
710	409,08	83,64	4,95	3,00
730	406,91	83,72	6,19	3,01
750	339,04	86,44	4,03	3,53
790	346,61	86,14	5,49	3,56
830	338,59	86,46	4,73	3,93
850	239,72	90,41	2,46	5,84
870	262,13	89,51	2,13	4,97
890	231,40	90,74	2,02	5,70

Таблица 6 – Физические свойства СВС полученной из порошка стеклобоя 2-го фракционного состава

Температура обработки, °С	Плотность(ρ), кг/м ³	Полный объем пор(P_n), %	Прочность на сжатие($\sigma_{сж}$), МПа	Коэффициент вспучиваемости (K_v)
710	1668,67	33,25	15,65	0,853

730	1409,09	43,64	24,58	0,907
750	1541,94	38,32	26,68	0,877
790	1572,76	37,09	17,82	0,834
830	976,76	60,93	10,28	1,561
850	810,89	67,56	17,45	1,927
870	1210,76	51,57	33,38	1,198
890	870,33	65,19	26,08	1,852

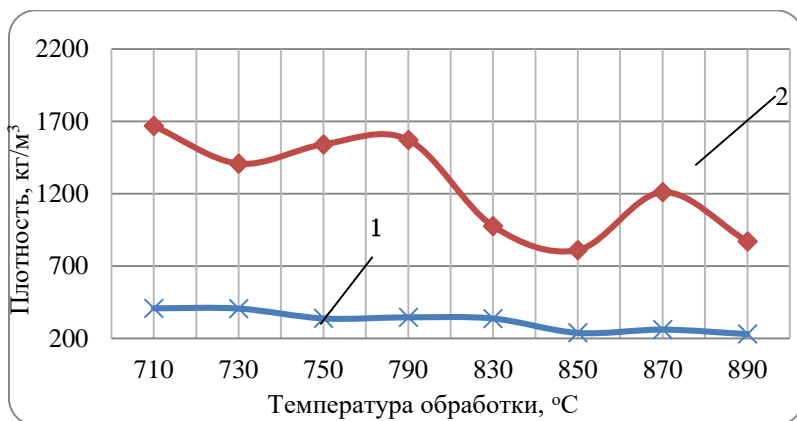


Рисунок 3 – Влияние температуры обработки на плотность образцов

Как видно из табл. 5,6 СВС, полученная с использованием различных фракционных составов, существенно отличается. На рис.3 можно увидеть, что плотность первой суспензии изменяется линейно, что свидетельствует о равномерном вспенивании во всем интервале температур (кроме 870°C). Плотность второй суспензии меняется нелинейно с явными экстремумами. На рис. 3 видно, что плотность в диапазоне температур 790-850°C резко падает, а затем при температуре 850°C возрастает.

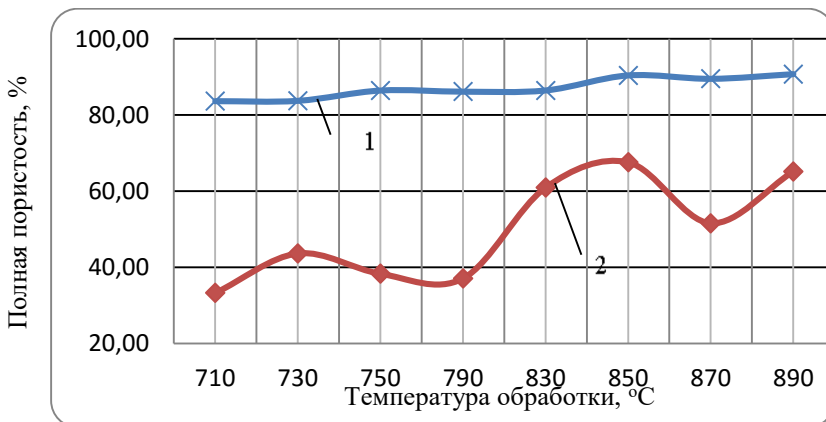


Рисунок 4 – Изменение пористости в зависимости от температуры обработки

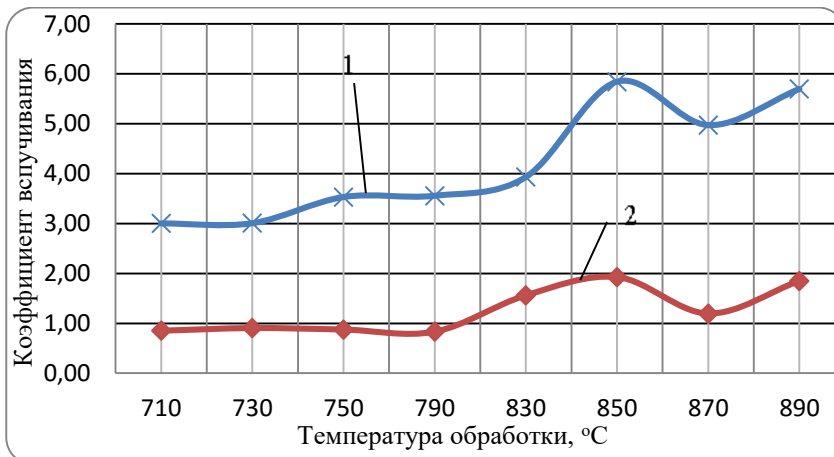


Рисунок 5 – Влияние температуры обработки на коэффициент вспучивания

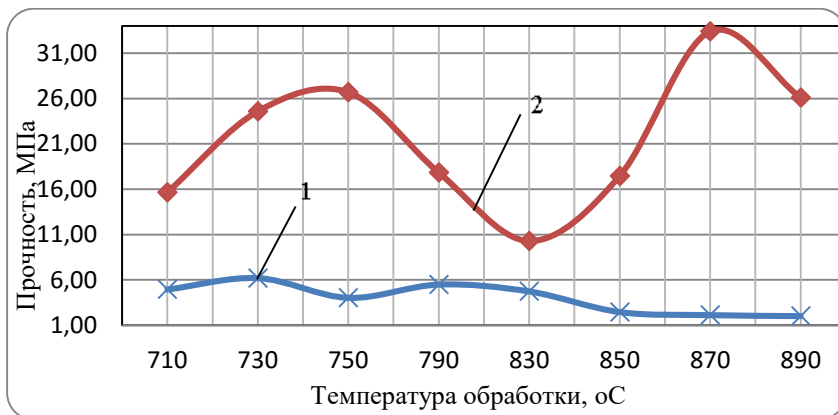


Рисунок 6 – Влияние температуры обработки на прочность образцов

На рис. 4 видно, что в диапазоне температур 790-850°C происходит остекловывание поверхностного слоя образцов, сопровождающееся активным увеличением объема замкнутых пор, связанное с ростом в них парциального давления паров воды [4]. При дальнейшем нагреве поверхностные слои препятствуют размягчению внутренних и выделению газовой фазы, что приводит к разрыву замкнутых пор на поверхности и кратковременному увеличению плотности, что доказывается уменьшением общей пористости и коэффициента вспучивания при температуре 870°C (рис. 5). Однако этот процесс можно считать положительным для формирования пористой структуры материала при последующем нагреве, когда спеченная остеклованная поверхность эффективно препятствует удалению паров воды из внутренних слоев в окружающую среду. Последующее увеличение температуры приводит к повторному равномерному увеличению пор во всем объеме образцов. Также эти данные подтверждаются на рис. 6, т.к. при температуре 830°C прочность материала значительно уменьшается, а при 870°C увеличивается, это связано с изменением размера пор и толщины межпоровой перегородки. Одинаковые показатели прочности при температуре 750°C и 890°C объясняются равномерным распределением пор в материале их равномерной толщиной межпоровой перегородки.

Наиболее интересным является линейное изменение свойств образцов, полученных из СВС 1 фракционного состава в отличие от 2, это объясняется более равномерным намолом суспензии и большим

количеством связанной воды в объеме материала, т.к. процесс вспенивания начинается при более низкой температуре у 1 суспензии (рис. 3,4,6). Нелинейное изменение коэффициента вспучивания (рис. 5), было объяснено выше, но учитывая что материал уже полностью вспенился, можно заключить следующее: вне зависимости от режима помолы после 870°C происходит резкое изменение свойств образцов которое не связано с химическим составом исходного сырья, но связано с химическими реакциями при производстве суспензии, которое требует дополнительного изучения.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

-способ подготовки стекольного боя (применяемого оборудования) существенно влияют на свойства СВС как следствие вспененных образцов, изготовленных из нее. Для получения в лабораторных условиях крупной фракции предпочтительней использовать щековую дробилку, а для мелкой-центробежный измельчитель. Так же весьма интересным можно считать изучение эффективности использования подготовленного сырья с помощью молотковой дробилки для изучения ударного измельчения сырья.

-установлена зависимость степени влияния соотношения размера частиц на свойства СВС и пористых материалов на ее основе. В частном случае для получения образцов с низкой плотностью после термообработки необходимо использовать фракционный состав исходной смеси в соотношении 75% крупной фракции к 25% мелкой;

-изучение механизма ступенчатого вспенивания требует дополнительных исследований и детализации, что позволит описать происходящие при нем процессы.

Список литературы:

1. Сайт переработки стекла [электронный ресурс]. – Содержит сведения о переработки стекла в городах России. – Режим доступа: <http://pererabotka-stekla.ru/priem-stekla-v-belgorode/>
2. Официальный сайт информационного агентства бел.ру [электронный ресурс]. – Содержит сведения о проблеме утилизации стеклотары. – Режим доступа: <http://www.bel.ru/news/belgorod/2009/03/13/36559.html>
3. Онищук В.И., Дороганов Е.А., Жерновая Н.Ф. Новый способ производства пеностекла/ В.И. Онищук, Е.А.Дороганов, Н.Ф. Жерновая// Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.-2003. №4- С 122- 129.3.
4. Месяц М.В. Синтез стекольной вязущей суспензии и пористого материала на ее основе: Автореф.дис.канд.техн.наук. Белгород, 2016. 18с.
5. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск, «Наука и техника», 1975, 248 с.

6. ГОСТ Р 52022-2003. Тара стеклянная для пищевой и парфюмерно-косметической продукции. Марки стекла
7. Онищук В.И., Месяц М.В., Дороганов В.А , Евтушенко Е.И., Шутов А.И. Механизм формирования микроструктуры и твердения стекловидного искусственного вяжущего вещества//Фундаментальные исследования, - 2013. – №1. – С.413 – 418.
8. Гливук А.С., Гливук Е.А., Онищук В.И. Разработка синтетического силикатного сорбента нефтепродуктов // VII Международный молодежный форум ОБРАЗОВАНИЕ, НАУКА, ПРОИЗВОДСТВО-2015.
9. ГОСТ 7025-91 Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости
10. ГОСТ 12730.4-78. Бетоны. Методы определения показателей пористости.

АЛЮМОСИЛИКАТЫ – ЭФФЕКТИВНАЯ МИНЕРАЛЬНАЯ ДОБАВКА

**Гликин Д.М., магистр,
Литовченко А.В., магистрант,
Коновалов В.М., канд. техн. наук, доц.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Цементная промышленность относится к одному из крупнейших потребителей материальных и энергетических ресурсов. Наиболее энергоёмкими и сложными технологическими процессами в производстве цемента являются, обжиг портландцементной сырьевой смеси и помол клинкера. В связи с этим актуальными являются попытки оптимизации процессов обжига сырья и помола материала [1]. Однако в настоящее время дополнительные возможности в данной области почти исчерпаны. В последние годы принимаются меры по увеличению доли присутствия на рынке цементов с пониженным содержанием клинкера, в состав которых входят активные минеральные добавки природного и искусственного происхождения [2]. Замена части цемента минеральной добавкой способствует более рациональному потреблению природных ресурсов, снижению выбросов CO₂ в атмосферу предприятиями цементной промышленности, а также снижению затрат на производство продукции при сохранении высокой гидравлической активности цемента.

Согласно ГОСТ 31108-2003, гармонизированном с европейским стандартом EN 197-1, в составе цементов могут применяться минеральные добавки, как природного, так и искусственного происхождения. Вследствие ограниченного распространения природных добавок-пуццоланов практический интерес представляет изучение возможности использования местного сырья проявляющего гидравлические свойства и разработка способов повышения его активности.

Цель настоящего исследования – изучение возможности использования малоактивных природных и искусственных минеральных добавок в составе композиционных вяжущих, и разработка способа повышения их активности.

1. Материалы и методы исследования

Исследование свойств минеральных добавок проводилось с использованием химического, рентгенофазового, дифференциально-термического методов анализа, сканирующей электронной микроскопии, ускоренного метода поглощения извести из насыщенного известкового раствора и определения прочности вяжущих в малых образцах из цементного теста. Для проведения испытаний гидравлической активности использовался цемент предприятия ЗАО «Белгородский цемент» марки ЦЕМ I / 42,5 Н.

В работе исследовалось 5 минеральных добавок, сведения о химическом составе которых, представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав минеральных добавок

Материал	Содержание, %									
	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Σ
Трепел	6,94	75,95	7,80	5,02	0,92	1,12	0,09	1,32	0,24	99,90
Аргиллит коричневый	4,24	66,10	13,21	6,46	1,65	3,03	0,05	0,86	3,29	99,66
Аргиллит серый	4,06	56,32	14,33	8,30	6,57	4,74	0,30	1,43	2,47	99,57
Зола Рефтинская	2,70	59,74	27,35	5,16	1,64	0,57	0,04	0,62	0,40	99,38
Зола Рязанская	5,5	45,89	24,36	11,34	2,09	0,53	1,23	0,63	0,10	91,67

2. Анализ минеральных добавок

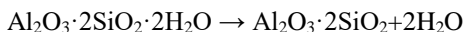
Фазовый состав исследуемых добавок определяли рентгенофазовым анализом с использованием программы Crystallographica Search-Match и соответствующей литературы [3]. Трепел представляет собой природную минеральную добавку осадочного происхождения, следующего минералогического состава: β-кварц, аморфный кремнезем и калиевый полевой шпат, представленный низкотемпературными формами ортоклазом и микроклином.

Аргиллит коричневый и аргиллит серый, в связи со схожим химическим составом, имеют близкую по строению структуру, представленную: β-кварцем, натриевым полевым шпатом (альбитом), кальциевым полевым шпатом (анортитом) и каолинитом.

Основные фазы кислых зол-уноса, являющихся минеральными добавками искусственного происхождения, представлены: β -кварцем, муллитом и аморфной фазой изображенной линией гало на углах $2\theta = 7 - 32^\circ$ для золы Рефтинской ГРЭС и углах $2\theta = 5 - 34^\circ$ для золы Рязанской ГРЭС. Причем гало эффект Рефтинской золы-уноса наиболее сильно выражен, что предполагает в ней большее содержание аморфной фазы.

3. Термическая активация минеральных добавок

Наличие в составе аргиллита серого и аргиллита коричневого глинистых компонентов (каолинита) предполагает возможность повышения их активности путем термической обработки и образования активной аморфной фазы (метакаолинита). Дифференциальный термический анализ аргиллитов показал, что при температурах 535°C (аргиллит серый) и 511°C (аргиллит коричневый) протекает интенсивное разложение каолинита. Основываясь на результаты термического анализа, решено провести обжиг минеральных добавок при температуре 600°C , чтобы обеспечить полную реакцию перехода каолина в метакаолин.



Исследуемые золы уноса Рефтинской и Рязанской ГРЭС по результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализа показали себя как материалы не способные к значительным структурным изменениям при нагревании до 1000°C . Предполагается, что Рязанская зола-унос должна обладать большей активностью, чем зола-унос Рефтинской ГРЭС, так как в ее составе содержится значительное количество кремнезема и небольшая доля муллита.

4. Анализ гидравлической активности смешанных цементов

Испытания гидравлической активности минеральных добавок проводились путем сравнения прочностных характеристик малых цементных образцов изготовленных из цемента ЗАО «Белгородский цемент» марки ЦЕМ I / 42,5 Н и цементных образцов, изготовленных из смеси данного цемента и 20 % минеральной добавки.

Механические испытания (рис.3.) гидравлической активности цементов проводились в малых образцах (размером $1,41 \times 1,41$ см) из цементного теста нормальной плотности с В/Ц = 0,28. Для цементов с добавками трепела для достижения нормальной плотности цементного теста В/Ц увеличено до 0,5, в результате прочностные характеристики цементных образцов с природным и термоактивированным трепелом составляют 39,2 и 31,5 МПа.

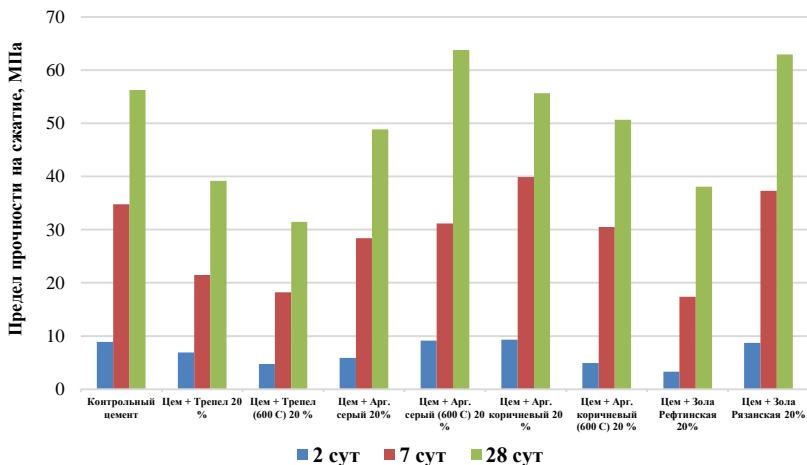


Рисунок 3 – Гидравлическая активность цементных образцов содержащих 20 % минеральной добавки

Лучшими показателями в 28 суточном возрасте обладают цемент с природным аргиллитом коричневым, 55,7 МПа. Введение аргиллита серого, обожженного при температуре 600 °С, обладающего одной из самой низкой активности по скорости поглощения СаО из насыщенного раствора гидроксида кальция, приводит к достижению наибольшей механической прочности портландцемента в 28 суток, равной 63,8 МПа. Замещающая часть портландцемента 20 % термомодифицированного аргиллита серого, вводится $\approx 3,2$ % метаксаолина, что предположительно и приводит к повышению гидравлической активности цемента.

Гидравлическая активность цемента с добавкой Рязанской золы в 28 суток составляет 63 МПа, в то время как прочность образцов цемента с Рефтинской золой составляет 38,1 МПа.

Таким образом, установлено, что влияние минеральной добавки на механическую прочность цементных образцов в значительной степени зависит от химико-минералогических и структурных особенностей добавки, способности распределяясь в составе портландцемента образовывать каркас, способствующий нарастанию прочности.

Эффективность термической активации минеральных добавок на их гидравлическую активность в составе портландцемента также зависит от структурных и фазовых превращений, происходящих в результате термической обработки. Главным условием является образование новой

активной фазы, без существенной перестройки структуры материала, отрицательно влияющей на его активность.

Заключение

Использование минеральных добавок природного и искусственного происхождения в производстве смешанных цементов, позволяет расширить сырьевую базу для производства портландцемента, уменьшить расход топливно-энергетических ресурсов на обжиг портландцементного клинкера и как следствие снизить долю выбросов CO_2 в атмосферу.

Список литературы:

- 1 Коновалов В.М., Чекулаев В.Г., Гликин Д.М. Влияние условий введения минерализатора на термомодифицированные портландцементные смеси / Сбор. докл. Междунар. конф. «Научные технологии и инновации». Белгород, 2014. Ч.1. С. 145-149.
- 2 Фельдраппе Ф., Эренберг А. Разработка новых цементов типа СЕМ X на основе молотого гранулированного доменного шлака, золы-уноса и портландцементного клинкера // Цемент и его применение. 2014. №4. С. 34-39.
- 3 WWW-МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов [Электронный ресурс]. Систем. требования: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ

Головизнина Т.Е., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова

Строительно-технические свойства готовый цемент сохраняет не более 6 месяцев, а некоторые цементы уже через 2 – 4 недели после их изготовления теряют 10 – 15% своей активности даже при хранении в многослойных бумажных мешках. Снижение активности, слеживание и образование комков связаны главным образом с действием паробразной воды, а также CO_2 воздуха на цемент [1].

Сравнили цементы, полученные из одной пробы клинкера: свежемолотый и хранившийся в помещении в открытом бумажном мешке в течение 9 месяцев. У лежалого цемента по сравнению со свежемолотым (табл. 1, №1 и 2) на 30% сокращается время начала схватывания и до 50% снижаются прочностные характеристики.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики цементов

№ п/п	Вид цемента	ППП, %	Начало схватывания, мин	Прочность при сжатии МПа, в возрасте суток		
				3	7	28
1	Лежалый	2,9	35	27	34	46
2	Свежемолотый	2,09	50	50	68	80
3	Состаренный	2,6	37	30	39	54

Рентгенофазовым анализом в лежалом цементе обнаружены – C_3AH_6 $d = 3,31; 2,46; 2,05$ и $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ $d = 7,69; 3,36; 3,19; 2,25; 1,83$ Å, что говорит о частичном взаимодействии C_3A и C_3S с влагой воздуха.

Модель состаривания

Для исследования влияния состава цемента на его стойкость к хранению выбрали модель состаривания. Слой свежемолотого цемента высотой от 5 до 15 мм помещали в гидрозатвор на время от 12 до 168 часов. Сравнивая потери при прокаливании, сроки схватывания и прочностные характеристики установили, что наиболее близки к показателям лежалого цемента, характеристики вяжущего обработанного в следующем режиме: 24 часа хранения в гидрозатворе слоя цемента высотой 5 мм (табл.1, №3). Анализ дифрактограмм показал, что в искусственно состаренном цементе, как и в лежалом, присутствуют

предгидраты – C_3AH_6 и $C_3S_2H_3$. Строительно-технические свойства и фазовый состав состаренного в подобранном режиме цемента, аналогичны составу и свойствам лежалого.

Влияние состава на свойства лежалых цементов

Исследовано влияние КН клинкера и наличие активных минеральных добавок (АМД) в цементе на его свойства при длительном хранении. В качестве добавок рассмотрены шлак [4] и опока в количестве 40% от массы клинкера (см. таблица 2).

Таблица 2 – Влияние АМД на свойства состаренных цементов (КН=0,91)

Вид добавок и	Вид цемента	ППП, %	Начало схватывания, мин	Прочность при сжатии МПа, в возрасте суток			Снижение прочности, % 28 суток
				3	7	28	
нет	свежемолотый	2,09	50	4 4	6 8	8 0	40
	состаренный	2,6	37	2 4	3 9	4 8	
шлак	свежемолотый	1,54	55	3 6	6 3	6 5	20
	состаренный	2,32	45	3 0	4 7	5 2	
опока	свежемолотый	3,16	50	8	2 5	4 0	10
	состаренный	3,39	38	7	2 2	3 6	

Сопоставление характеристик свежемолотых и состаренных цементов, показало, что цементы с АМД менее подвержены слеживанию и ухудшению строительно-технических свойств при хранении. У цементов с АМД падение прочностных характеристик при хранении на 20 – 30% ниже по сравнению с цементом без добавок. Вероятно, это связано с тем, что у цемента с добавкой на поверхности взаимодействия с влагой воздуха частиц C_3A и C_3S меньше, чем у цемента без добавок. За счет удельного уменьшения количества активных частиц на площади взаимодействия с воздухом, у цементов с АМД менее выражены негативные последствия длительного хранения.

Для выявления зависимости изменения строительно-технических свойств при хранении от КН клинкера изучены бездобавочные цементы

с КН = 0,98; 0,91 и 0,7. Рассмотрены свойства синтезированного низкоосновного клинкера с КН=0,7 активизированного способом КВЛ [2, 3] и неактивизированного (см. таблица 3). В цементном тесте из высокоосновных состаренных цементов начало схватывания наступает ранее 45 минут. Потери прочности цементного камня из состаренных высокоосновных цементов более 40%. По данным рентгенофазового анализа в возрасте твердения 28 суток, цементный камень из свежемолотого цемента с КН= 0,91 представлен: портландитом, гидросиликатами кальция (тоберморитом, С-S-H), этtringитом. В составе цементного камня из состаренного цемента с КН= 0,91, кроме перечисленных соединений идентифицированы $C_3S_2H_3$ и гидроалюминат кальция - C_3AH_6 , присутствующие в виде предгидратов в составе состаренного и лежалого цементов.

Таблица 3 – Влияние КН на свойства состаренных цементов

Характеристики цементов	Вид цемента	ППП, %	Начало схватывания, мин	Прочность при сжатии МПа, в возрасте суток			Снижение прочности, %
				3	7	28	
КН=0,98	свежемол.	0,98	51	52	73	112	28 сут
	состар.	2,9	38	39	57	64	
КН=0,91	свежемол.	1,09	50	50	68	80	43
	состар.	2,6	37	30	39	48	
	лежалый	2,9	35	27	34	46	
КН=0,7	свежемол.	0,96	55	26	36	54	40
	состар.	3,28	36	22	30	48	
КН=0,7 легир.	свежемол.	1,02	50	41	62	78	11
	состар.	3,31	45	36	58	73	

Низкоосновные цементы после продолжительного хранения теряют ~ 10% прочности по сравнению со свежемолотыми. Легированный низкоосновный клинкер обладает повышенной гидравлической активностью, за счет чего демонстрирует абсолютные показатели прочности, практически не уступающие цементному камню из клинкера с КН=0,91. При легировании C_3A кристаллизуется не в кубической, а в орторомбической форме, которая медленнее взаимодействует с водой. Даже после продолжительного хранения, сроки схватывания

низкоосновного легированного клинкера удовлетворяют требованиям стандарта (см. табл. 3).

Сравнительный анализ (см. табл. 4, 5) площадей дифракционных максимумов продуктов гидратации состаренного и свежемолотого цемента с $KH=0,91$ показал, что в цементном камне из свежемолотого цемента доля тоберморита – выше, а низкоосновные кристаллические гидросиликаты кальция (ГСК) образуются активнее. Высокоосновные ГСК интенсивнее образуются в цементном камне из состаренного цемента. Сравнительное количество этtringита в цементном камне из состаренного цемента меньше, а трехкальцевого гидроалюмината больше. По данным РФА гидроалюминатная фаза в состаренном цементе кристаллизуется не только в виде этtringита, но и C_3AH_6 .

Таблица 4 – Влияние длительного хранения на образование гидросиликатных соединений в цементном камне

КН клинкера	Вид цемента	Площадь пиков d, Å							
		Тоберморит			C-S-H			$C_3S_2H_3$	
		10,0	2,98	1,83	12,5	9,8	1,99	4,73	1,86
0,91	свежемолотый	21,07	54,80	42,38	6,99	50,78	23,54	нет	нет
	состаренный	18,22	45,27	39,55	нет	нет	нет	23,78	15,71
0,7	свежемолотый	6,72	29,65	21,33	15,87	10,47	28,34	нет	нет
	состаренный	5,17	3,40	5,42	нет	5,24	25,93	2,38	1,01
0,7 легир.	свежемолотый	11,31	7,25	17,14	6,51	17,05	30,94	нет	нет
	состаренный	18,04	18,36	50,49	15,64	24,65	31,80	нет	нет

Полученные результаты показывают, что гидратация состаренного цемента идет по пути, обусловленном наличием затравок собственных предгидратов. В результате прочностные характеристики, за счет образования менее прочных высокоосновных ГСК снижаются, а сроки начала схватывания из-за образования кристаллического C_3AH_6 вместо этtringита – сокращаются.

Таблица 5 – Влияние длительного хранения на образование гидроалюминатных соединений в цементном камне

КН клинкера	Вид цемента	Площадь пиков d, Å				
		этtringит		C_3AH_6		
		5,66	2,56	3,37	2,45	2,04
0,91	свежемолотый	95,46	20,82	нет	нет	нет
	состаренный	55,35	нет	23,99	15,44	20,99

0,7	свежемолотый	28,79	40,12	нет	нет	нет
	состаренный	15,04	23,42	20,66	14,31	14,57
0,7 легир.	свежемолотый	16,04	12,83	нет	нет	нет
	состаренный	16,33	12,80	нет	нет	нет

При гидратации цементов из состаренных низкоосновных легированного и нелегированного клинкеров практически не образуется предгидрат $C_3S_2H_3$, так как он является продуктом взаимодействия с влагой воздуха C_3S . В результате, состаренный легированный низкоосновный клинкер сохраняет прочностные характеристики практически идентичными свежемолотому цементу.

В цементном камне из состаренного низкоосновного легированного клинкера доля ГСК выше, чем из свежемолотого легированного и низкоосновного нелегированного клинкеров. Можно предположить, что при взаимодействии с влагой воздуха минералов низкоосновного легированного клинкера в качестве предгидратов образуются ГСК, наследственное образование которых после затворения, приводит к активизации процессов гидравлического твердения. Следовательно, состаривание низкоосновного легированного цемента, как минимум не оказывает отрицательного влияния на его прочностные характеристики.

При длительном хранении минимально снижается качество цементов с активными минеральными добавками и не снижается качество цемента из низкоосновного легированного клинкера.

Список литературы:

1. Ильина Л.В. Повышение прочностных характеристик цементных композитов на основе цемента длительного хранения // Фундаментальные исследования. 2011. № 12 (часть 1). С. 112-116.
2. Головизнина Т.Е. Синтез быстротвердеющего низкоосновного клинкера кратковременным высокотемпературным легированием: автореф. дис. канд. тех. наук. Белгород: БелГТАСМ, 2000. 17 с.
3. Способ обжига быстротвердеющего низкоосновного цементного клинкера: пат. RU 2168473 С2. / Барбаниягрэ В.Д., Мануйлов В.Е., Головизнина Т.Е.; заявитель и патентообладатель Белгородская государственная технологическая академия строительных материалов; заявл. 04. 02. 1999; опубл. 10.06.2001, Бюл. № 16 - 5с: ил.
4. Борисов И. Н. Особенности процессов минералообразования при обжиге цементного клинкера с использованием медеплавильного шлака // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2008. № 2. С. 11-13.

СИНТЕЗ АКТИВНОГО НИЗКООСНОВНОГО КЛИНКЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ КАК СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ

Головизнина Т.Е., канд. техн. наук, доц.,

Суслов Е.Ю., магистрант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Производство портландцемента остается одним из крупнейших потребителей топлива и энергии. До 80% энергозатрат приходится на обжиг клинкера. Одним из способов снижения расхода топлива является изменение химического состава клинкера в сторону снижения его основности, т.е. уменьшения доли оксида кальция в составе готового продукта. Без дополнительных усилий, такое изменение приводит к ухудшению прочностных характеристик изделий из цементов на основе низкоосновных клинкеров. Целесообразность получения и использования низкоосновного клинкера зависит от возможности повышения его гидравлической активности и приближения ее к показателям высокоосновного клинкера, особенно в ранние сроки твердения.

С целью увеличения гидравлической активности белитового клинкера разработан способ кратковременного высокотемпературного легирования (КВЛ). КВЛ основано на присадке активной добавки в зоне спекания клинкера [1, 2]. Установлены общие принципы и параметры активации низкоосновного клинкера методом КВЛ: состав и количество легирующей добавки, температура и длительность воздействия. КВЛ приводит к созданию в кристаллической решетке белита дополнительных дефектов, образованию твердые растворов и стабилизации аналогов высокотемпературных модификаций белитовой фазы.

Преимуществом способа КВЛ является то, что для его реализации не требуется дорогостоящего оборудования. Но, остается необходимость приготовления низкоосновной сырьевой смеси. Для упразднения этого затруднения, предлагается составлять низкоосновную сырьевую смесь из промышленной высокоосновной и металлургических шлаков. Шлак можно подавать в печь дополнительно к сырьевой смеси с холодного конца. Использование шлака даст дополнительную экономию топлива и сырья [3].

Для проверки гипотезы использовались промышленная сырьевая смесь и шлак. Химический состав материалов представлен в таблице 1. Таблица 1 – Химический состав использованных компонентов

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	КН	ППП
Шлам	11,30	3,18	2,02	44,04	1,57	0,19	0,65	1,2	34,74
Шлак	40,68	2,058	0,22	48,10	4,00	0,8	1,38	0,4	-
Легирующая добавка	9,02	1,98	2,03	23,99	2,15	2,59	36,72	0,79	19,56

Работа проводилась с целью установить возможность синтеза активного низкоосновного клинкера с использованием техногенных отходов в качестве сырьевой базы.

Синтезированы клинкеры: из промышленной сырьевой смеси (КН=1,20), как контрольный; из промышленной сырьевой смеси с добавкой 3% Al₂O₃ (КН= 0,98), так как обжиг на предприятии ведется с использованием угольного топлива, то добавка оксида алюминия вводилась с целью компенсации присадки золы; с добавкой 20% шлака (КН=0,80); с добавкой 30% шлака (КН=0,70).

Процесс легирования в лабораторных условиях моделировали путем повторного, резкого, кратковременного обжига клинкера с добавкой. Клинкеры легировали 5% пыли из последнего поля электрофильтров цементной вращающейся печи. Первый обжиг осуществлялся постепенным нагреванием и часовой изотермической выдержкой при 1380⁰С. Полученный клинкер измельчался до удельной поверхности 250±20 м²/кг и усреднялся с легирующей добавкой. Затем проводился кратковременный резкий обжиг клинкеров без добавки и с легирующей добавкой при температуре 1350 ⁰С с изотермической выдержкой 10 минут.

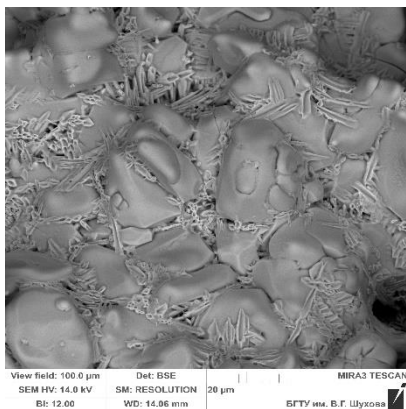


Рисунок 1 – Микроструктура клинкера с $\text{KH}=0,98$

На микрофотографии участка клинкера с $\text{KH}=0,98$ (рис. 1) просматривается плотная структура. Четко выражены кристаллы алита ромбической формы, размером от 5 до 30 мкм. Внутри некоторых кристаллов алита располагаются округлые кристаллы белита.

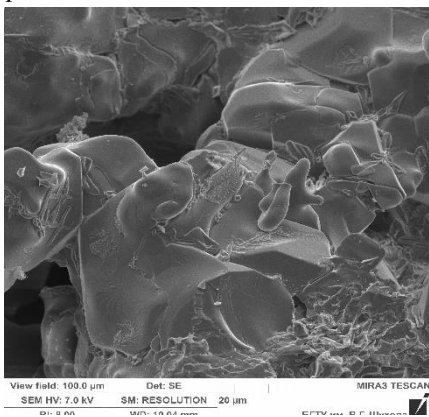


Рисунок 2 – Микроструктура клинкера с $\text{KH}=0,80$

имеет «рыхлую» поверхность с выраженной дефектной структурой.

Посредством растровой электронной микроскопии эффект КВЛ исследован на уровне воздействия на структуру клинкерных минералов. Рассмотрены:

1. Клинкер ($\text{KH}=0,98$) из промышленной сырьевой смеси.

2. Низкоосновный клинкер ($\text{KH}=0,80$) из промышленной сырьевой смеси с добавлением 20% шлака – нелегированный и легированный.

На микрофотографии

участка нелегированного клинкера с $\text{KH}=0,8$ (рис. 2) просматриваются крупные (от 15 до 100 мкм), сросшиеся округлые кристаллы, что свидетельствует об их принадлежности белитовой фазе.

Микрофотография участка легированного низкоосновного клинкера с $\text{KH}=0,8$ представлена на рис. 3. Кристаллы белита представляют собой образования округлой формы размером от 2,5 до 40 мкм. Часть кристаллов белита

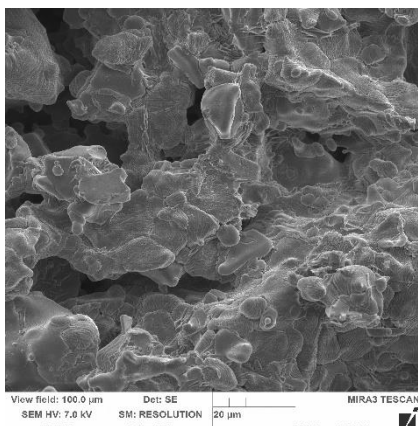


Рисунок 3 – Микроструктура легированного клинкера; $KH = 0,80$

Сравнивая размеры кристаллов нелегированного и легированного клинкеров (см. рис. 2 и 3), можно предположить, что уменьшение размеров кристаллов и увеличение дефектности поверхности является следствием повышения неравновесности системы в результате КВЛ.

Определение влияния легирования на гидравлическую активность клинкеров с пониженным коэффициентом насыщения устанавливалось по пределу прочности на сжатие малых образцов с размером грани 1,41 см, изготовленных из

цементного теста с водоцементным отношением – 0,25. Полученные данные представлены в таблице 2. Результаты свидетельствуют, что оптимальной для синтеза низкоосновного клинкера является добавка 20% шлака к высокоосновной сырьевой смеси. Клинкер, из такой смеси (см. №3, табл. 2) проявляет сравнительно высокую гидравлическую активность. Активация клинкера КВЛ (см. №4, табл.2) с использованием пыли электрофильтров позволяет получить активный клинкер с низким KH , цементный камень из которого не уступает по прочности камню из высокоосновного клинкера и в начальные сроки твердения.

Таблица 2 – Влияние добавок на гидравлическую активность клинкеров

№	Добавка	Легирование	Предел прочности на сжатие, МПа, в возрасте, сут		
			3	7	28
1	б/д	нет	30	28	49
2	3% Al_2O_3	нет	30	54	87
3	20% Шлак	нет	34	49	77
4	20% Шлак	5% пыль э/ф	58	69	80
5	30% Шлак	нет	0	0	0
6	30% Шлак	5% пыль э/ф	0	0	0
7	3% Al_2O_3 + 20% Шлак	нет	-	0	0
8	3% Al_2O_3 + 20% Шлак	5% пыль э/ф	-	0	0

Прирост прочности цементного камня из легированного клинкера, по сравнению с образцом из нелегированного клинкера, на 3 сутки составляет 71%, на 7 сутки - 41%, к 28 - 4%.

Таким образом, способом КВЛ можно получить экономически выгодный активный низкоосновный клинкер из промышленной высокоосновной сырьевой смеси шлака. Легирование низкоосновного клинкера повышается дефектность кристаллов белита, увеличивая его гидравлическая активность.

Список литературы:

- 1 Барбаниягрэ В.Д., Мануйлов В.Е., Головизнина Т.Е. Патент RU 2168473 С2 Способ обжига быстротвердеющего низкоосновного цементного клинкера. 04.02.1999.
- 2 Головизнина Т.Е. Синтез быстротвердеющего низкоосновного клинкера кратковременным высокотемпературным легированием / Автореф. дисс. канд. тех. наук по спец. 05.17.11. Белгород, 2000. 17 с.
- 3 Борисов И.Н. Особенности процессов минералообразования при обжиге цементного клинкера с использованием медеплавильного шлака // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2008. № 2. С. 11-13.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ЗАВОДА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА

Головизнина Т.Е., канд. техн. наук, доц.,

Черняев Д.В., магистрант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В. Г. Шухова*

Фосфогипс – побочный продукт при производстве минеральных удобрений, состоящий в основном из двухводного сульфата кальция и примесей. На многих предприятиях годовой выход фосфогипса достигает 2,4 млн. т. Стоимость транспортирования и хранения его в отвалах составляет до 30% общей стоимости сооружений и эксплуатации основного производства. Отвалы фосфогипса образуют огромные белые горы, занимающие значительные земельные площади, они пылят на ветру, попадают в почву, загрязняют водоносные слои вредными растворимыми соединениями фтора, фосфора и другими. У разных производителей удобрений химический состав отходов (фосфогипса) может колебаться в широких пределах [1]. В работе исследован фосфогипс Балаковского филиала АО «Апатит», химический состав которого представлен в таблице 1. В отвале предприятие должно отправлять отмытый отход. В результате отмытки остается концентрированный смыв. Смыв предприятие хранит в специальных емкостях. Из-за высокой концентрации растворенных в смыве веществ, его нельзя утилизировать без очистки. Но и в отмытом гипсе сохраняются примеси фосфора и фтора. Из-за примесей данный отход нельзя считать полным аналогом природного гипса. Возможность утилизации фосфогипса путем использования в цементной промышленности индивидуальна для отхода каждого предприятия и требует исследований.

Таблица 1 – Химический состав фосфогипса, %

P_2O_5 водорастворимый в пересчете на H_3PO_4 , %	0,51
F водорастворимого в пересчете на H_2SiF_6 , %	0,10
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, %	94

Для цементной промышленности просматривается, как минимум, два способа использования исследуемого техногенного отхода.

1) Входящие в состав соединения серы, фтора и фосфора, известны как интенсификаторы процессов образования клинкерных минералов.

Использование фторидов при обжиге цементных сырьевых смесей с пониженной реакционной способностью позволяет снижать расход топлива на обжиг.

2) Для производства цементов, соответствующих требованиям стандарта, в качестве регулятора сроков схватывания, при помолу клинкера обязателен ввод добавки гипса. Учитывая преимущественное содержание в отходе двуводного гипса, вероятно возможность замены природного гипса фосфогипсом АО «Апатит».

Ранее было установлено, что существует потенциальная возможность применения неотмытого фосфогипса и смывного раствора в производстве цемента [2]. Исследовано использование технологического смыва с фосфогипса, вместо и (или) для частичной замены воды для приготовления цементного сырьевого шлама и добавка фосфогипса, как интенсификатора процессов клинкерообразования.

В цементную сырьевую смесь вводили: смыв с фосфогипса концентрированный (P_2O_5 - 0,5; F^- - 0,1%); смыв технологический (P_2O_5 - 0,12; F^- - 0,025%); неотмытый фосфогипс - 1,5%. Цементы и образцы цементного камня из сырьевых смесей с добавками и контрольного состава без добавок готовили в тождественных условиях. Данные о влиянии добавок на прочностные характеристики цементного камня представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние отходов Балаковского филиала АО «Апатит» на гидравлическую активность клинкеров

Вид добавки	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут		
	2	7	28
Без добавок	43	63	85
Смыв концентр.	38	66	70
Смыв технологич.	43	78	93
Фосфогипс	47	82	97

Полученные результаты (табл. 2) подтверждают возможность использования смыва с фосфогипса, вместо технологической воды для приготовления шлама. Неотмытый фосфогипс, введенный в состав сырьевой цементной смеси в количестве 1,5%, оказывает положительные влияние на гидравлическую активность клинкера.

Далее рассмотрена возможность использования фосфогипса в качестве регулятора сроков схватывания цементного теста. По данным рентгенофазового анализа (см. рис.1), основной составляющей отхода

Балаковского филиала АО «Апатит» является двухводный гипс, что соответствует химическому составу (табл.1). Состав отхода предполагает возможность замены природного гипса фосфогипсом при помолу цемента без потери качества клинкера.

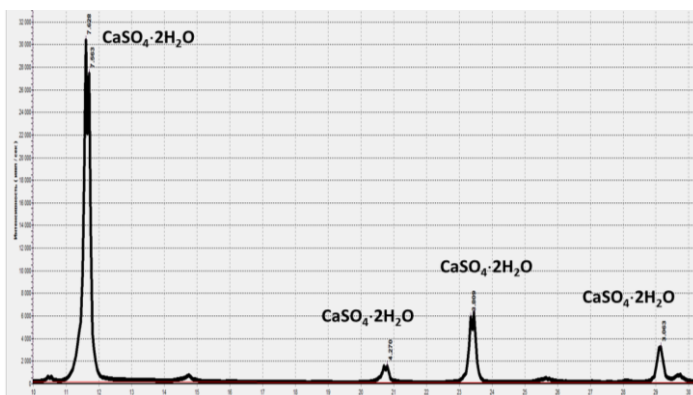


Рисунок 1 – Фрагмент дифрактограммы фосфогипса отхода Балаковского филиала АО «Апатит»

Для получения цементов использован промышленный клинкер, характеристики которого представлены в таблице 3. Клинкер измельчен до удельной поверхности 300 м²/кг. Возможность использования фосфогипса, как добавки, регулирующей сроки схватывания, определяли по началу схватывания цементного теста из смесей молотого клинкера с добавкой 5%: №1 - природного гипса; №2 - отмытого фосфогипса; №3 - неотмытого фосфогипса.

Таблица 3 –Модульные характеристики и состав промышленного клинкера

КН	Модули		Содержание, %							
	p	n	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
0,9	1,08	2,5	55,7	23,6	5,7	13,7	66,49	22,92	4,88	4,50

Для возможности сравнения цементное тесто приготовлено с единым В/Ц = 0,25. Полученные данные представлены в таблице 5. По полученным данным рассмотренные добавки регулируют время начала схватывания, которое наступает не ранее 45 минут, что соответствует требованиям стандарта. Таким образом, два вида фосфогипса возможно использовать в качестве регуляторов сроков схватывания, но показатели

использования отмытого отхода ближе к цементу с добавкой природного гипсового камня.

Таблица 5 – Влияние вида гипса на время начала схватывания портландцементного теста

Вид регулирующей добавки	Время начала схватывания, мин
Природный гипс	56
Отмытый фосфогипс	51
Неотмытый фосфогипс	48

Влияние вида регулятора схватывания на прочностные характеристики цементного камня определены в малых образцах-кубах с размером грани 1,41 см, изготовленных из цементного теста с В/Ц = 0,25.

Таблица 6 – Влияние вида сульфатсодержащей добавки на гидравлическую активность цементов

№	Вид регулирующей добавки	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
		3	7	28
1	Природный гипс	42	69	93
2	Отмытый фосфогипс	39	67	91
3	Неотмытый фосфогипс	31	57	79

Полученные результаты исследований указывают, что для замены природного гипсового камня в составе портландцемента без ухудшения качества продукции можно использовать отмытый фосфогипс - техногенный отход Балаковского филиала АО «Апатит». Неотмытый отход эффективней использовать в качестве интенсификатора процесса обжига клинкера.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-41-08025/16 р_офи_м.

Список литературы:

- 1 Рыщенко И.М., Белогур И.С., Савенков А.С., Вещнер Ю.И. Технология НРСа – удобрений из обедненных фосфоритов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №1. С. 152-157.

- 2 Головизнина Т.Е., Черняев Д.В. Утилизация отходов ЗАО «Балаковские минеральные удобрения» в производстве клинкера // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды: Сб. докл. междунар. науч.-технич. конф. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. Ч. III, С. 57-60.

СИНТЕЗ БЕЛИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО ИЗ ВЫСОКОЩЕЛОЧНОЙ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ

Гончаров А.А.,

Коновалов В.М., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Поступая во вращающуюся печь, сырьевой шлам проходит все стадии обжига цементного клинкера, при этом с отходящими газами выносятся порядка 2-10% тонкодисперсного, прошедшего термообработку материала. Пыль, уловленная обеспыливающими установками, может использоваться для производства строительных материалов. Целесообразнее всего использовать её на этом же предприятии в качестве одного из сырьевых компонентов при производстве цемента. Как вяжущее, пыль электрофильтров характеризуется низкими прочностными показателями: прочность при сжатии через 28 суток - 5,5 МПа, через 90 - 5,8 МПа, но при этом значительная прочность на изгиб (соответственно 3,2 и 3,9 МПа). В настоящее время разработаны и применяются несколько схем использования пыли:

1. возврат пыли в печь за цепную завесу;
2. подача пыли вместе со шламом или под шлам с холодного конца печи;
3. подача пыли с горячего конца печи с использованием отдельной форсунки;
4. приготовление смешанных местных вяжущих материалов.

Эти способы ввода пыли в технологический процесс производства цемента приводят к негативным результатам: при вводе в печь - образуются настыли; при вводе в цемент - снижается марочная прочность, за счёт образования на ранних этапах твердения низкоосновных гидросиликатов, последующая перекристаллизация которых приводит к спаду прочности цементного камня. Отрицательное влияние пыли на процессы гидратации цемента связано с высокой растворимостью щелочных соединений [1,2,3,4].

Использование пыли электрофильтров в качестве сырья для получения белитового вяжущего возможно, поскольку в её составе содержится значительное количество щелочных оксидов, что позволит получить белит при более низких температурах и использовать его для получения смешанного вяжущего.

При выполнении научно-исследовательской работы использовалась высокощелочная пыль электрофильтров ОАО «Себряковцемент», с содержанием $R_2O = 11,22\%$.

Для решения задачи эффективного использования пыли электрофильтров в синтезе белитового вяжущего был скорректирован химический состав высокощелочной пыли электрофильтров кремнеземом, в качестве которого использовался молотый кварцевый песок.

Таблица 1 – Химический состав сырьевой смеси, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП	Прочие	Сумма
Высокощелочная пыль	10,83	2,76	2,08	38,96	0,34	7,33	11,22	23	3,48	100
Кремнезем	100	0	0	0	0	0	0	0	0	100

Модульные характеристики сырьевой смеси

КН = 0,70	n = 3,54	p = 1,33
-----------	----------	----------

Для синтеза клинкеров заданного состава сырьевая смесь обжигалась при температурах: 1100 и 1250 °С.

Фазовый состав спеков изучался рентгенофазовым анализом. На дифрактограмме при температуре 1100°С обнаружены в значительном количестве характеристические пики КС1 и белита β-C₂S. На рентгенограмме продуктов обжига при 1250 °С отражения КС1 заметно уменьшились, имеются следы СаО_{св.} и значительно возросли дифракционные максимумы белитовой фазы (рисунок 1,2).

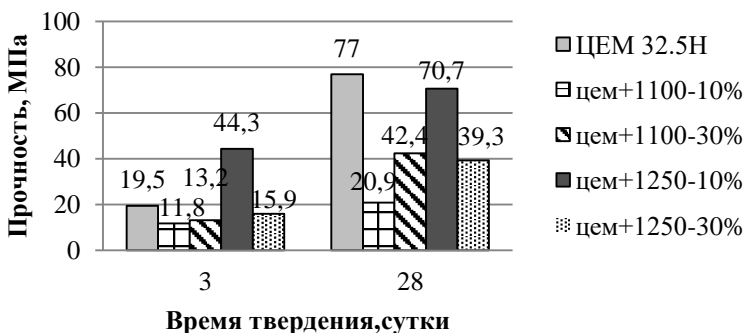


Рисунок 3 – Предел прочности при сжатии цементных образцов (1:0) с добавками, при В/Ц=0,27

Цементы, приготовленные из опытных клинкеров, отличались быстрым схватыванием (начало схватывания фиксировалось через 15-20 минут). Это объясняется тем, что КСI в водной среде является сильным электролитом и выступает в роли ускорителя твердения в ранние сроки твердения. Для замедления сроков схватывания в цементы вводились активные минеральные добавки (трепел, шлак) в количестве до 10%.

Физико-механические испытания цементов проводились на образцах кубиках 1,41x1,41x1,41 см из цементного теста. Прочность цемента с добавкой 10 % белитового вяжущего (рисунок 3) обожжённого при температуре 1250 °С в ранние сроки на 40 % выше, чем у контрольного, бездобавочного цемента. Ввод этого же вяжущего в количестве 30% снизил прочность, относительно контрольного на 18%. Наличие большого количества свободного оксида кальция и КСI в образце, содержащем добавку полученную при 1100°С, привело к спаду прочности в среднем на 36%, относительно бездобавочного.

В возрасте 28 суток прочность цемента с добавкой 10 % белитового вяжущего обожжённого при температуре 1250°С практически совпадает с контрольным, бездобавочным цементом (снижение прочности на 8 %). Ввод этого же вяжущего в количестве 30% снизил прочность, относительно контрольного на 49%. Ввод вяжущего полученного при 1100°С в количестве 10% и 30% снизил прочности в среднем на 59 %, относительно бездобавочного.

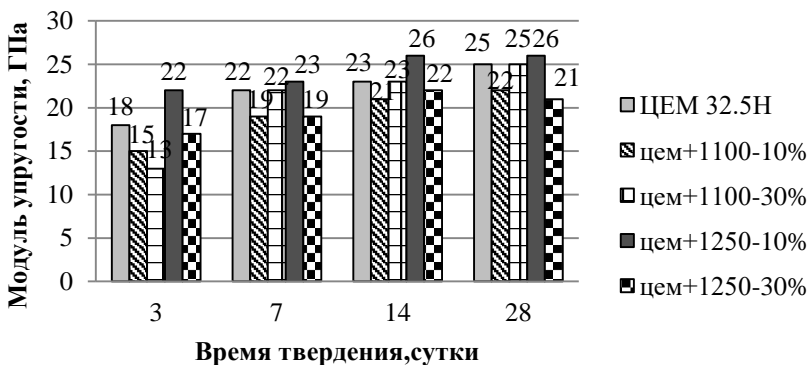


Рисунок 4 – Изменение динамического модуля упругости цементного камня

Высокий темп набора прочности в ранние сроки твердения цементов с ограниченным (до 10%) вводом белитового вяжущего, полученного при 1250°С, и прочностные показатели, близкие к прочности контрольного без добавочного цемента в возрасте 28 сут, будут особенно интересны для производителей железобетонных изделий.

Деформативные характеристики цементов определялись по изменению динамического модуля упругости с помощью ультразвукового прибора Пульсар 1.2 в образцах-балочках 1,0x1,0x6,0 см.

Результаты измерений свидетельствуют о том, что модуль упругости цемента с добавкой 10 % белитового вяжущего обожжённого при температуре 1250 °С в ранние сроки на 18 % выше чем у контрольного, без добавочного цемента. Ввод этого же вяжущего в количестве 30% снизил модуль упругости, относительно контрольного на 6%. Наличие в образце, содержащем 10% и 30% вяжущего полученного при 1100°С, снизило значения модуля упругости в среднем на 11%, относительно бездобавочного (рисунок 4).

Полученные данные позволяют предположить, что ввод 10% белитового вяжущего обеспечит повышение прочности цементов в ранние сроки твердения и тем самым улучшит физико-механические свойства смешанных цементов, а экономия рядового клинкера позволит снизить себестоимость производства. Синтез белитового вяжущего из пыли электрофильтров с последующим применением в качестве одного

из компонентов смешанного вяжущего является одним из перспективных способов утилизации уловленной электрофильтрами пыли.

Список литературы:

- 1 Беляева В.И. Пыль и токсичные газы в производстве строительных материалов: учеб. пособие. Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. 207 с.
- 2 Петренко В.К., Бутлицкий Ю.В. Использование местных неорганических вяжущих для укрепления грунтов. Труды Союздорнии. М., 1979.
- 3 Классен В.К. Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекций: учеб. пособие / В.К. Классен. – Белгород: Изд-во БГТУ. 2012. 308 с.
- 4 Эффективность использования пыли электрофильтров в технологическом процессе производства портландцемента. Кокуркин М.Н.. Сборник научных трудов студентов оссии. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.cs-alternativa.ru/text/1748>

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСШИРЯЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

**Гребенюк А.А., аспирант,
Борисов И.Н., д-р техн. наук, проф.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Стремительный прогресс общества на сегодняшний день тесно связан с применением инновационных видов композиционных материалов, которые обладают специальными свойствами и способны обеспечить потребителя продукцией с необходимыми для него качествами [1]. Ввиду растущего спроса на специальные строительные материалы возникла острая потребность разработки новых составов способных придать конечному материалу тот необходимый перечень свойств, которые обеспечили бы зданию или иному сооружению долговременную эксплуатацию без ощутимой потери его качества.

Одним из перспективных направлений развития в производстве вяжущих материалов является разработка специальных композиционных расширяющихся составов устойчивых к воздействию агрессивных сред и в то же время обладающих более высокими по сравнению с рядовыми физико – механическими показателями [2]. При изготовлении таких материалов в их состав зачастую входит портландцемент и разные виды расширяющихся добавок. Количество ввода той или иной расширяющейся добавки может изменяться в достаточно широких пределах и определяется экспериментальными методами.

На протяжении достаточно долгого времени для изготовления безусадочных и расширяющихся цементов использовались сульфоалюминаты кальция, при гидратации которых образуются различные гидросульфоалюминаты кальция, обеспечивающие увеличение размеров цементного камня [3]. Использованию в этом качестве сульфоферритов кальция было уделено не столь пристальное внимание.

Ферриты кальция различного состава хоть и расширяются при взаимодействии с водой, но этот процесс оказывается весьма долгим и в виду этого их применение в строительстве становится весьма проблематичным. Обеспечить «удобные» сроки схватывания ферритов кальция возможно при получении вместо них сульфоферритов кальция [2]. Наиболее изученными и часто используемыми фазами сульфоферритов кальция являются двухкальциевый $C_2F \cdot CaSO_4$ и

монокальциевый $3\text{CF}\cdot\text{CaSO}_4$ сульфоферриты. Традиционно сырьевыми компонентами для производства сульфоферритов кальция являются карбонат кальция, железосодержащий компонент и гипсовый камень. Если в качестве карбоната кальция могут использоваться мел, известняк, мрамор и др. и вопросов по выбору того или иного сырьевого материала не возникает, то сырьевая база железосодержащих компонентов не столь обширна. Наиболее используемым материалом содержащим железо являются огарки, стоимость которых ввиду растущего спроса стремительно растет. В связи с этим и политикой энерго- и ресурсосбережения активно ведется поиск качественных аналогов огарок, которые были бы пригодны для производства расширяющихся цементов [4].

Проблема возникающая при использовании вторичных компонентов взамен традиционных сырьевых материалов заключается в присутствующих в составе альтернативного сырья соединений, затрудняющих весь технологический процесс производства. По этой причине проводится множество научных исследований изучающих возможность применения того или иного вторичного сырья в качестве заменителя используемым компонентам [5].

Изучение влияния используемых техногенных железосодержащих отходов на процессы фазообразования при синтезе сульфоферритов кальция и физико – механические показатели композиционного вяжущего материала, полученного при их добавлении, исследовали на примере использования в качестве железосодержащего компонента Карабашского шлака и отсева Яковлевского ГОКа. В качестве карбоната и сульфата кальция использовались соответственно мел и гипсовый камень Белгородского месторождения. В качестве образца сравнения был состав, в котором в качестве железосодержащего компонента применялись огарки. Химический состав всех вышеупомянутых компонентов определялся на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии ARL 9900 WorkStation со встроенной системой дифракции и приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходных сырьевых компонентов

Компонент	Химический состав материалов, %							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	R ₂ O	ППП
Мел	54,62	1,90	0,37	0,20	0,04	0,22	0,07	42,58
Огарки	10,89	2,58	0,84	75,62	0,68	2,62	1,61	5,07
Карабашский шлак	15,43	24,92	4,04	40,56	0,75	2,37	1,21	10,56

Отсев Яковлевского ГОКа	2,61	33,45	6,52	54,86	0,12	1,46	0,94	—
Гипсовый камень	34,68	1,90	0,66	0,30	38,98	0,62	0,14	22,72

Минералогический состав железосодержащих компонентов различен. Так, огарки представлены преимущественно гематитом, в то время как в составах Карабашского шлака и отсева Яковлевского ГОКа помимо трехвалентного оксида железа присутствует и его двухвалентная форма в виде минерала вюстита. Соотношение гематита и вюстита в шлаке и отсева составляет приблизительно 1:1.

С целью изучения возможности получения сульфоферритного клинкера (СФК) были приготовлены трехкомпонентные сырьевые смеси рассчитанные на получение монокальциевого сульфоферрита ($\Phi_m=0,35$; $S_m=0,167$). Химический состав сырьевых смесей представлен в таблице 2.

Таблица 1 – Химический состав исходных сырьевых компонентов

Компонент	Химический состав материалов, %							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	R ₂ O	ППП
Мел	54,62	1,90	0,37	0,20	0,04	0,22	0,07	42,58
Огарки	10,89	2,58	0,84	75,62	0,68	2,62	1,61	5,07
Карабашский шлак	15,43	24,92	4,04	40,56	0,75	2,37	1,21	10,56
Отсев Яковлевского ГОКа	2,61	33,45	6,52	54,86	0,12	1,46	0,94	—
Гипсовый камень	34,68	1,90	0,66	0,30	38,98	0,62	0,14	22,72

Обжиг сформованных из усредненных сырьевых смесей таблеток производили в силитовой печи до температуры 1250 °С без изотермической выдержки. Отсутствие выдержки при конечной температуре связано с фазовыми переходами ангидрита и его распадом при высоких температурах [6].

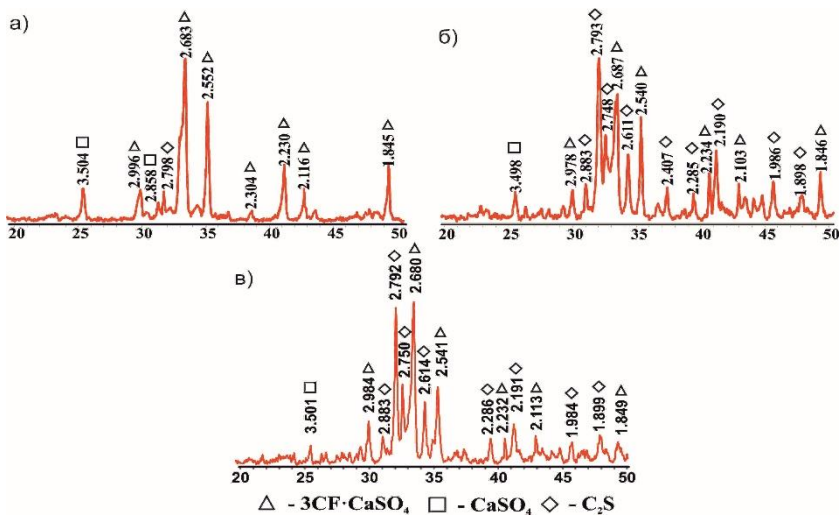


Рисунок 1 – Рентгенограммы СФК обожженных при 1250 °С:
 а) — 3CF·CaSO₄ (I); б) — 3CF·CaSO₄ (II); в) — 3CF·CaSO₄ (III)

Как можно видеть из рис.1, фазовый состав всех клинкеров представлен в основном низкоосновным сульфоферритом кальция 3CF·CS'. На ряду с железистой фазой в составах 3CF·CaSO₄ (II) и 3CF·CaSO₄ (III) присутствует значительное количество белита, образованного вследствие реакции свободной окиси кальция с оксидом кремния. Помимо вышеупомянутых фаз в составе всех обожженных образцов также присутствует некоторое количество ангидрита.

Обожженный СФК измельчили до удельной поверхности 300 ± 10 м²/кг и смешала его с портландцементом марки ЦЕМ I 42,5 Н до получения однородной смеси. Количество добавленного в портландцемент СФК определялось на основании литературных источников и составила 6 % [2; 5; 7]. Линейное расширение и прочность на сжатие, по результатам которых можно оценить гидравлическую активность и, таким образом, судить о физико – механических показателях, исследовалось на малых образцах-балочках и кубиках [8], размер которых 10х10х60 мм и 14,1х14,1х14,1 мм соответственно.

Изменение линейного расширения цементного камня определялось в возрасте 3, 5, 7, 15, 21 и 28 суток на индикаторе линейного расширения часового типа. Значение линейного расширения выражалось в процентах относительно первоначального размера после заформовки.

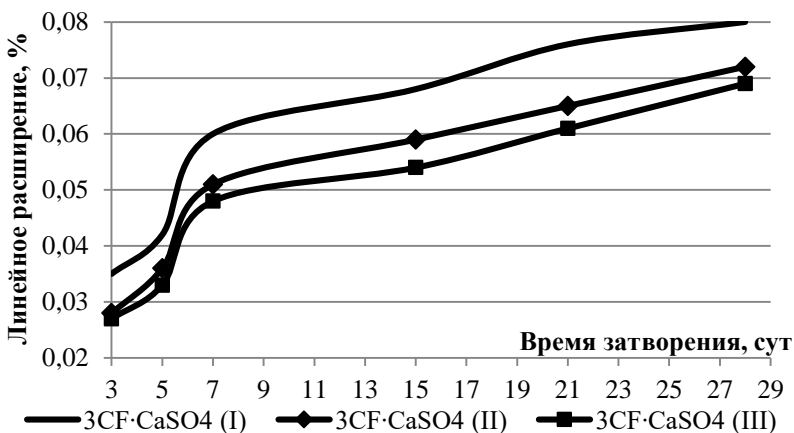


Рисунок 2 – Изменение линейного расширения цементного камня

Изменение линейного расширения для всех образцов проходило практически одинаково. Так, наибольшее расширение наблюдалось в период 5-7 дней, в последующем интенсивность расширения несколько снизилась. В возрасте 28 суток наибольшее расширение было у образца $3CF \cdot CaSO_4$ (I), у составов с применением $3CF \cdot CaSO_4$ (II) и $3CF \cdot CaSO_4$ (III) расширение имело практически одинаковые значения и находилось в пределах 0,07 %. Разница в изменении размеров образцов объясняется их минералогическим составом: в СФК $3CF \cdot CaSO_4$ (I) отсутствует претерпевающая усадку в процессе твердения фаза белита в то время, как в СФК $3CF \cdot CaSO_4$ (II) и $3CF \cdot CaSO_4$ (III) количество железистой фазы и белита почти одинаково.

Изучение гидравлической активности цементного камня с применением в качестве расширяющегося компонента СФК проводилось в возрасте 2, 7 и 28 суток с момента затворения (рис.3). Наибольшая прочность во все периоды твердения наблюдалось у образца с применением СФК состава $3CF \cdot CaSO_4$ (I). Образцы, в составе которых были $3CF \cdot CaSO_4$ (II) и $3CF \cdot CaSO_4$ (III) показали более низкие результаты. Разница прочности в марочном возрасте достигала 20 %. Наибольшая прочность на сжатие цементного камня, в составе которого был $3CF \cdot CaSO_4$ (I), объясняется более плотной структурой по сравнению с другими образцами ввиду большего количества расширяющихся составляющих в СФК: $C_3F \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$ и C_4FH_{13} [9].

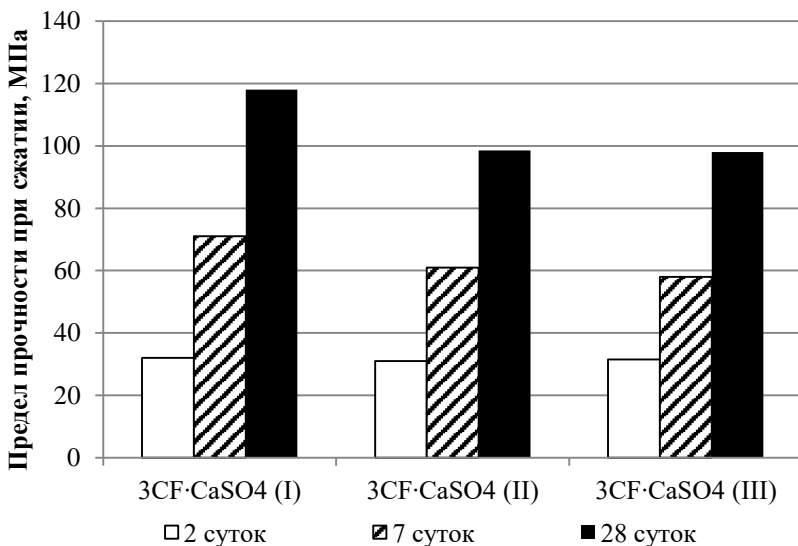


Рисунок 3 – Изменение гидравлической активности цементного камня

Список литературы:

- 1 Вильдеман В.Э., Соколкин Ю.В., Ташкинов А.А. Механика неупругого деформирования и разрушения композиционных материалов. М.: Наука. Физматлит. 1997. 288 с.
- 2 Кривобородов Ю.Р. Сульфатированные тампонажные цементы: дис. ... д-ра техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 358 с.
- 3 Лугинина И.Г., Кузнецова Т.В. Клинкерообразование во вращающихся печах при получении портландского и специальных цементов. М., Белгород: Моск. инж.-строит. ин-т им. В. В. Куйбышева; БГТИСМ им. И. А. Гришманова. 1988. 91 с.
- 4 Голубничий А.В. Минеральный состав клинкеров с использованием железосодержащих шлаков и свойства цементов на их основе // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2000. №6. С. 30-33.
- 5 Мандрикова О.С. Синтез сульфоферритного клинкера с использованием техногенных материалов для получения специальных цементов: дис. ... канд. техн. наук. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2013. 141 с.
- 6 Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. 335 с.

- 7 Борисов И.Н, Мандрикова О.С. Синтез сульфферритного клинкера для производства безусадочных и расширяющегося цементов // Современные проблемы науки и образования. 2012. №2. С. 269.
- 8 Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
- 9 Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. М.: Стройиздат. 1993. 328 с.

РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РАСШИРЯЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТОВ

**Гребенюк А.А., аспирант,
Борисов И.Н., д-р техн. наук, проф.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Цементная индустрия является одним из наиболее ресурсо- и энергозатратных отраслей в промышленности. Год от года сырьевая база необходимая для производства качественного клинкера и, как следствие, цемента истощается, что ставит промышленность в затруднительное положение: во-первых, нужно обеспечить рынок качественным продуктом, а во-вторых, найти замену используемому сырью, запасы которого стремительно сокращаются [1]. Такие трудности характерны не только для производства портландцемента, но и для выпуска специальных видов расширяющихся композиционных вяжущих с применением сульфоферритного клинкера (СФК).

Сырьевыми компонентами для производства СФК являются карбонат кальция (мел, известняк, мрамор и др.), железосодержащий компонент (гематит, магнетит, огарки и др.) и сульфат кальция (гипсовый камень, ангидрит, фосфогипс и др.). Присутствие в составе вышеупомянутых сырьевых материалов различных примесных элементов значительно усложняет производственный процесс. Одним из выходов из ситуации дефицита традиционных материалов является применение альтернативных сырьевых компонентов, способных не только заменить используемые, но и, в некоторых случаях, улучшить свойства получаемых материалов [2]. Подобный подход требует от себя разработку новой технологической схемы производства, которая решала бы все трудности в процессах, возникающие, в основном, из-за разных физико-химических свойств материалов и присутствия в их составе примесных элементов.

Основным примесным элементом, встречающимся при использовании вторичных сырьевых компонентов, в производстве СФК, является оксид кремния, содержание которого в сырьевой смеси может находиться в пределах от 1 до 30 % [3]. Столь обширный интервал присутствия SiO_2 значительно усложняет технологическую линию или вовсе делает невозможным использование тех или иных источников альтернативного сырья. Регулирование количества оксида кремния в

сырьевой смеси даст возможность контролировать содержание промежуточных фаз, образующихся при обжиге СФК.

Обеспечить необходимое для получения расширяющегося композиционного вяжущего соотношение между сульфоферритами кальция и образующимся в присутствии SiO_2 белитом возможно путем введения третьего модуля в расчет сырьевой смеси для производства СФК. Это позволит изготавливать четырехкомпонентные сырьевые смеси взамен ранее используемых трехкомпонентных, которые не учитывали присутствие большого количества оксида кремния.

Для установления возможности синтеза СФК с заданным содержанием SiO_2 и исследования его влияния на физико–механические свойства композиционного материала была приготовлена сырьевая смесь по трем модульным характеристикам: ферритному модулю (Φ_M), сульфатному модулю (C_M) и силикоферритному модулю ($C\Phi_M$). Расчетный химический состав сырьевой смеси представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетный химический состав сырьевой смеси

Позиция	Химический состав сырьевой смеси, %								Φ_M	C_M	$C\Phi_M$
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	R ₂ O	ППП			
C ₂ F·CaSO ₄ (I)	32,49	2,14	0,63	26,70	13,52	1,20	0,63	22,66	0,7	0,5	0,08
C ₂ F·CaSO ₄ (II)	36,34	10,33	1,77	15,00	7,96	1,09	0,50	26,94			0,69

Обжиг таблеток из гомогенизированной сырьевой смеси проводился в силитовой печи при температуре равной 1300 °С без выдержки. Отсутствие изотермической выдержки продиктовано повышенной скоростью распада сульфата кальция на CaO и SO₃ при температурах выше 1200 °С [4]. Рентгенограммы обожженных СФК представлена на рис.1. На двух рентгенограммах присутствуют характеристические пики двухкальциевого феррита и ангидрита. В сырьевой смеси C₂F·CaSO₄ (II), в которой содержалось высокое количество оксида кремния, помимо вышеупомянутых фаз также присутствует фаза белита. Смещение межплоскостного расстояния для пиков C₂F с 2,691 Å до 2,675 Å и снижение интенсивности пиков ангидрита свидетельствуют о протекании реакции сульфатизации феррита кальция с образованием фазы двухкальциевого сульфоферрита C₂F·CaSO₄ [4; 5]. Оксид кремния полностью связался с оксидом кальция, образовав белит, о чем свидетельствуют присутствие характерных для него пиков и отсутствие пиков характерных для SiO₂ и CaO.

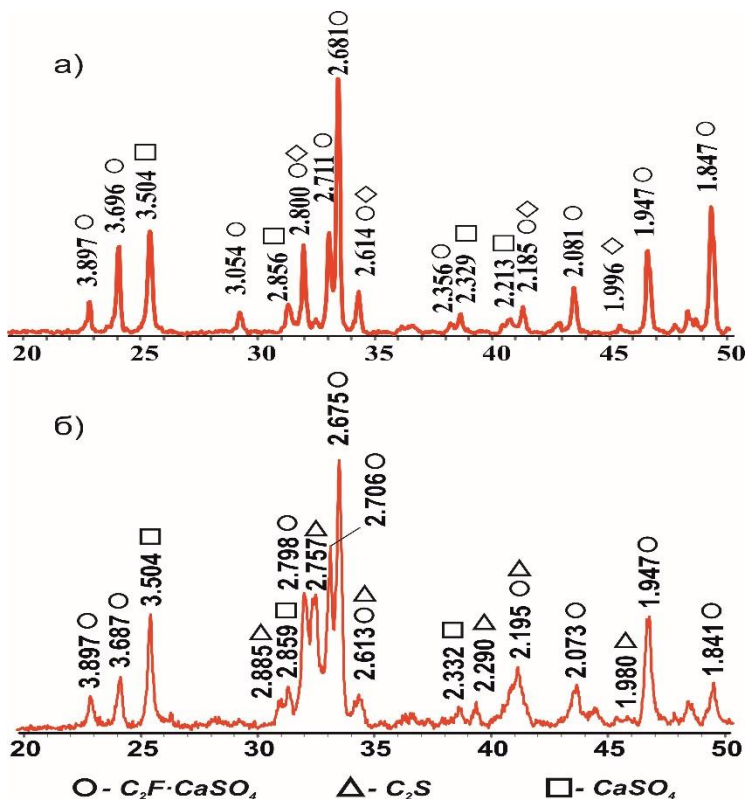


Рисунок 1 – Рентгенограммы СФК обожженных при 1300 °С:
 а) — C₂F·CaSO₄ (I); б) — C₂F·CaSO₄ (II)

Значительное количество оксида кремния в сырьевой смеси приводит к высокому содержанию белита в СФК, количество которого сопоставимо с содержанием фаз двухкальциевого сульфоферрита (фазовый состав СФК приведен в таблице 2). Большое содержание белита в СФК может привести к тому, что расширение композиционного цемента будет недостаточным или вовсе отсутствовать, что поставит вопрос о целесообразности получения СФК на основе используемых материалов.

Таблица 2 – Расчетный минералогический синтезированных состав СФК

Наименование	Минералогический состав СФК, %			
	C_2S	$C_3A_3 \cdot CaSO_4$	$C_2F \cdot CaSO_4$	Сумма
$C_2F \cdot CaSO_4$ (I)	7,93	1,63	88,03	97,59
$C_2F \cdot CaSO_4$ (II)	40,59	4,83	52,36	97,78

С целью определения влияния синтезированных расширяющихся сульфоферритных добавок на физико-механические показатели композиционных вяжущих готовились смеси, состоящие из синтезированных СФК и портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н. Полученные после обжига СФК измельчали до удельной поверхности $300 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$ и добавляли их в портландцемент после чего полученные смеси усредняли до однородного состава. Количество добавленного в портландцемент СФК определялось на основании литературных источников [6; 7] и было принято равным 6 %. Определение линейного расширения и прочности на сжатие, по результатам которых можно оценить гидравлическую активность, осуществлялись на малых образцах-балочках и кубиках [8], размер которых $10 \times 10 \times 60 \text{ мм}$ и $14,1 \times 14,1 \times 14,1 \text{ мм}$ соответственно.

Определение изменения линейного расширения цементного камня проводилось на индикаторе линейного расширения часового типа в возрасте 3, 5, 7, 15, 21 и 28 суток. Изменение линейного расширения (рис. 2) выражалось в процентах относительно первоначальных размеров после заформовки.

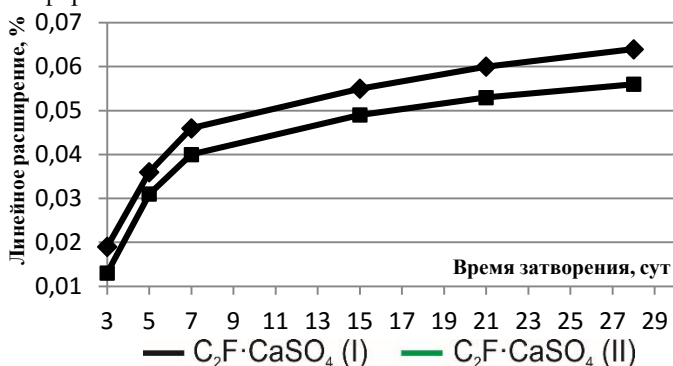


Рисунок 2 – Изменение линейного расширения цементного камня

Как можно видеть из рис. 2, характер кривых набора линейного расширения у двух составов цементного камня одинаков и имеет

положительные значения. Разница в линейном расширении для двух составов СФК составляла около 15 %.

Исследование гидравлической активности производилось в возрасте 2, 7 и 28 суток. Результаты испытаний свели в гистограмму (рис. 3). Во все сроки твердения цементного камня образцы, в состав которых в качестве расширяющегося компонента входила добавка $C_2F \cdot CaSO_4$ (I), показали наибольшую прочность по сравнению с составами, в которых присутствовал $C_2F \cdot CaSO_4$ (II). Разница прочности при сжатии на протяжении всего срока твердения составляла приблизительно 10 %. Повышенная гидравлическая активность $C_2F \cdot CaSO_4$ (I) объясняется более плотной структурой цементного камня, которая достигается за счет большего количества расширяющейся фазы $C_2F \cdot CaSO_4$, переходящей после гидратации в $C_3F \cdot 3CaSO_4 \cdot H_{31}$, C_4FH_{13} и $Fe(OH)_3$ [9].

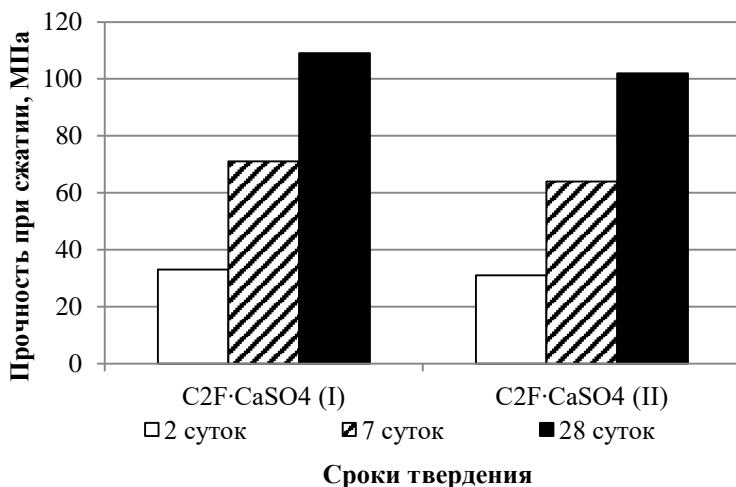


Рисунок 3 – Изменение гидравлической активности цементного камня

Список литературы:

- 1 Быховский Л.З., Спорыхина Л.В. Техногенные отходы как резерв пополнения минерально – сырьевой базы: состояние и проблемы освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2011. №4. С. 15 – 20.
- 2 Ильичев В.А., Карпенко Н.И., Ярмаковский В.Н. О развитии производства строительных материалов на основе вторичных продуктов промышленности // Строительные материалы. 2011. №4. С.36 – 40.

- 3 Гребенюк А.А., Борисов И.Н. Изучение возможности получения расширяющейся добавки на основе ферритного отхода с высоким содержанием β – кварца // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №7. С. 152 – 158
- 4 Мандрикова О.С. Синтез сульфферритного клинкера с использованием техногенных материалов для получения специальных цементов: дис. ... канд. техн. наук. Белгород.: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2013. 141 с.
- 5 Кривобородов Ю.Р. Сульфатированные тампонажные цементы: дис. ... д-ра техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 358 с.
- 6 Борисов И.Н., Мандрикова О.С. Синтез сульфферритного клинкера для производства безусадочных и расширяющегося цементов // Современные проблемы науки и образования. 2012. №2. С. 269.
- 7 Кривобородов Ю.Р. Сульфатированные тампонажные цементы: дис. ... д-ра техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 358 с.
- 8 Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
- 9 Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. М.: Стройиздат, 1993. 328 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ В ПЕНОКЕРАМИКЕ

**Грудина В.А., аспирант,
Перетоккина Н.А., канд. техн. наук, доц.,
Хрипливец Л.В.,
Коробова Е.И.**

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Существует целый ряд теплоизоляционных жаростойких материалов, технология и свойства которых характеризуется существенными недостатками: высокой влажностью формовочной смеси, значительными усадочными деформациями, длительным временем твердения (набора пластической прочности), продолжительной сушкой и обжигом, а также снижением физико-механических характеристик в процессе термообработки или службы. Получение керамобетонов на основе искусственных керамических вяжущих суспензий (ИКВ) открыло перспективное направление в создании новых теплоизоляционных материалов, основным достоинством которых является низкая микропористость образующихся межпоровых перегородок и их высокая прочность, возрастающая в процессе термообработки, экологическая чистота на всех этапах производства, а также возможность использования дешёвого природного и техногенного сырья.

В данной работе была изучена возможность производства теплоизоляционных легковесных материалов, на основе искусственных керамических вяжущих из термоактивированных глин.

Из глины формовали брикеты и подвергали термической обработке при температуре 1000°C с выдержкой 30 мин. при максимальной температуре. В это время в материале происходят фазовые превращения (полиморфизм кварца, разложение каолинита и гидрослюд), что способствует разрыхлению кристаллической решётки минералов и их активации. Для повышения активности система подвергалась резкому охлаждению. Далее помол активированного материала осуществлялся в мельнице объемом 100 л, в щелочной области pH методом постадийной загрузки. После слива, суспензия стабилизировалась в барабане объемом 10 л. в течение 5-7 ч. Свойства полученных ИКВ после стабилизации приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики ИКВ из термоактивированных глин

№	Название суспензии	Влажность, %	Плотность, г/см ³	Сv	Содержание наночастиц (менее 0,1 мкм), %	Характер течения	К _{лаг}
1	<i>КГ</i>	22	2,05	0,63	0,57	Тиксотропный	Не течёт
2	<i>БКГ</i>	28	1,81	0,49	-	Тиксотропный	Не течёт
3	<i>БК</i>	28	1,95	0,	0,68	Тиксотропный	1,38

Теплоизоляционный материал получали путем смешения минеральной составляющей – ИКВ и шлакощелочного вяжущего с предварительно полученной пеной на основе раствора ПАВ, т.к. наиболее высокая степень пористости (85-90%) достигается именно при пеновом способе производства. В работе использовался 3 % раствор пенообразователя «ТЭАС». Содержание шлакощелочного вяжущего в массе составляло от 5 до 15 %. Для его получения использовали жидкое стекло и шлак Северского трубного завода (СТЗ).

Составы масс приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Составы пеномасс

№ состава	Содержание компонентов в массе, % (масс.)		
	ИКВ	Шлакощелочное вяжущее	В/Т
<i>ИКВ из красноярской глины</i>			
1	95	5	0,3
2	90	10	0,34
3	85	15	0,4
<i>ИКВ из голубой глины</i>			
4	95	5	0,3
5	90	10	0,26
6	85	15	0,2
<i>ИКВ из пестроцветной глины</i>			
7	95	5	0,28
8	90	10	0,23
9	85	15	0,2

Существенное воздействие на свойства шлакощелочного вяжущего оказывает активность шлака, которая определяет сроки схватывания и прочность. Саморассыпающиеся шлаки обладают высокой активностью,

однако со временем при хранении шлака его активность может снижаться, поэтому возникает необходимость регулирования активности этого техногенного сырья в составе шлакощелочного вяжущего, например, с использованием механоактивации. В данной работе для механоактивации шлака СТЗ, полученного по воздушно-сухой технологии, использовалась шаровая мельница.

В таблице 3 представлена зависимость гранулометрических характеристик шлака от времени помола.

Таблица 3 – Зависимость зернового состава шлака от времени помола

Время помола, ч	$K_{п}$	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$	Модальный диаметр, мкм	Медианный диаметр, мкм	Сроки схватывания, начало/конец
Немолотый	6,44	7955	74,75	46,4	180 мин –
0,5	6,44	8412	59,55	41,7	70 мин 110 мин
1	6,03	8753	57,64	62,8	55 мин 80 мин
1,5	5,82	9010	67,81	35,8	45 мин 60 мин
2	4,03	13639	13,81	17,3	30 мин 40 мин

Сравнительная характеристика гранулометрического состава шлаков различного времени помола представлена на рис. 1.

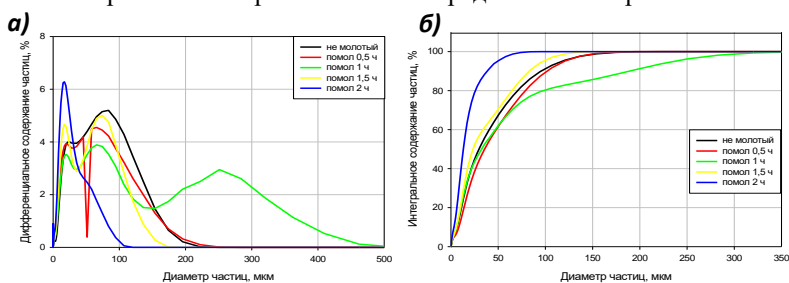


Рисунок 1 – Гранулометрический состав шлаков в зависимости от различной степени помола: а) дифференциальная кривая; б) интегральная кривая

С увеличением времени помола коэффициент полидисперсности шлака уменьшается, а удельная поверхность увеличивается.

Наибольшее количество частиц наблюдается у шлака с максимальным временем помола 2 ч при модальном диаметре фракций 13,81 мкм.

Формование образцов осуществлялось методом литья в металлические формы размером 50x50x50 мм. В формах образцы выдерживались в течение суток, а затем формы разбирались и образцы подвергались сушке при температуре 50–100°C [3].

Термообработка производилась в силитовой печи с карбидокремневыми нагревателями при двух различных температурах: 1000°C - в первом случае и 1100°C во втором, с выдержкой в 1 ч. при 600°C.

Обоженные образцы теплоизоляционных материалов были подвержены испытаниям, в результате которых были определены такие физико-механические характеристики (табл. 4).

Таблица 4 – Физико-механические свойства образцов исследуемых суспензий

№ состава	Содержание шлакощелочного вяжущего, %	Температура обжига, °С	Плотность, г/см ³	Общая усадка, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Коэффициент конструктивного качества
1.1	5	1000	0,5	1,2	5,3	21,2
1.2		1100	0,52	2,5	2,5	9,2
2.1	10	1000	0,56	1,21	2,2	7,0
2.2		1100	0,63	2,4	1,7	4,4
3.1	15	1000	0,62	4,1	4,1	10,6
3.2		1100	0,64	4,5	2,3	5,6
4.1	5	1000	0,75	1,5	8,8	15,6
4.2		1100	0,9	2,3	23	28
5.1	10	1000	0,8	2,2	8,3	13
5.2		1100	1,0	3,4	11,2	11,2
6.1	15	1000	0,9	2,7	19,9	24,6
6.2		1100	1,2	4,9	11,6	8,1
7.1	5	1000	0,56	1,9	3,06	9,8
7.2		1100	0,63	2,9	14	35,2
8.1	10	1000	0,62	2,1	1,09	2,8
8.2		1100	0,73	4,5	0,8	1,5
9.1	15	1000	0,75	2,22	1,3	2,3
9.2		1100	0,9	5,45	8,8	10,9

Разброс прочности находится в интервале от 0,8 до 23 МПа. Наибольшую прочность имеют составы (4, 5 и 6) на основе голубой глины. Наивысшие прочностные характеристики (5,3 МПа, 14 МПа и 23 МПа) показали изделия с содержанием шлакощелочного вяжущего 5%.

Показатели плотности составили значения от 0,5 до 1,2 г/см³. Наименьшую плотность показали составы 1.1, 2.1 (краснояружская глина) и 7.1 (пестроцветная глина), которые отличаются относительно низким содержанием шлакощелочного вяжущего и температурой обжига 1000°С.

Стоит обратить внимание, что ранее в пенокерамике использовались суспензии с влажностью 40-60%, из-за чего в материале после обжига наблюдались значительные усадочные явления (10-14%). В данной технологии используется искусственные керамические вяжущие с влажностью от 22 до 28%. В результате чего, на выходе мы имеем изделия с усадкой всего 1,2%.

Для сравнения материалов между собой из-за различия плотности, в работе использовался коэффициент конструктивного качества.

В целом основная масса полученного легковеса по существующей классификации относится к эффективным и высокоэффективным теплоизоляционным материалам. Изделия составов 1.1, 4.2 и 7.2 отличаются высоким показателем коэффициента конструктивного качества и входят в группу суперматериалов (бетонов).

Относительно низкие усадочные явления и высокие механические характеристики полученных материалов объясняются их однородностью и высокой плотностью межпоровых перегородок при увеличении в 500 и 5000 раз соответственно (рис. 2-4)

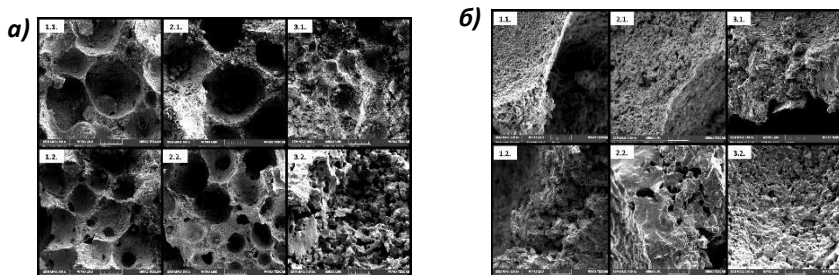


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов теплоизоляционного материала на основе суспензии из КГ:

а) увеличение в 500 раз;

б) увеличение в 5000 раз.

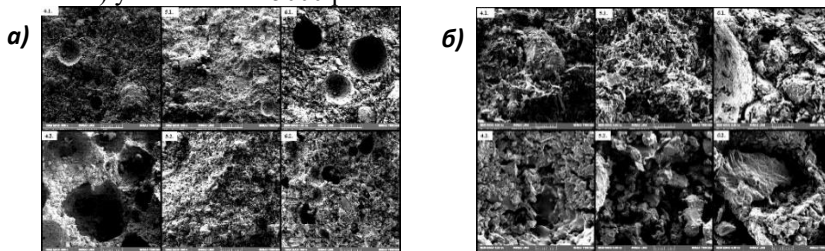


Рисунок 3 – Микрофотографии образцов теплоизоляционного материала на основе суспензии из БКГ:

а) увеличение в 500 раз;

б) увеличение в 5000 раз.

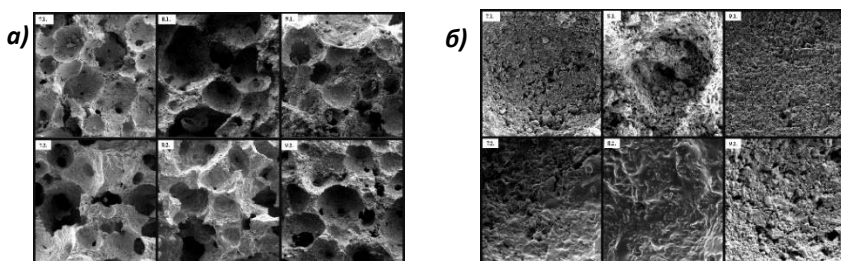


Рисунок 4– Микрофотографии образцов теплоизоляционного материала на основе суспензии из БКП:

а) увеличение в 500 раз;

б) увеличение в 5000 раз.

Исследование микроструктуры, полученных образцов производилось на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU. Экспериментальные образцы характеризуются однородной пористой структурой, имеют поры почти идеальной округлой формы. Поверхность припорового слоя глянцевая, разделена тонкими плотными, практически одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками. Такую пористую структуру можно считать оптимальной для теплоизоляционных материалов.

Таким образом, использование шлакощелочного вяжущего и искусственной керамической вяжущей на основе термоактивированных глин является весьма эффективным технологическим приемом для получения жаростойкого теплоизоляционного материала, т.к. позволяет

расширить сырьевую базу, снизить стоимость жаростойких материалов и в ряде случаев получать изделия с более высокими показателями, чем на традиционных составляющих.

Список литературы:

1. Пивинский Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Том 2. Санкт-Петербург, Стройиздат СПб, 2003. 688 с.
2. Пивинский Ю.Е., Елифанова Т.Н., Перетокина Н.А. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Получение и свойства тонкозернистых пенобетонов на основе ВКВС кварцевого песка // Огнеупоры и техническая керамика. 1998. № 10. С. 6-11.
3. Евтушенко Е.И., Перетокина Н.А. Теплоизоляционные материалы на основе искусственных керамических вяжущих различного состава // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2013. № 6. С. 149-151.
4. Евтушенко Е.И., Перетокина Н.А. Получение ячеистого керамобетона на основе высококонцентрированных вяжущих суспензий // Известия вузов. Строительство. 2007. № 9. С. 28-31.
5. Дороганов В.А., Перетокина Н.А. Разработка и исследование составов масс и технологии изготовления шамотных теплоизоляционных огнеупоров // Новые огнеупоры. 2011. N 2. С. 27-29.
6. Череватова А.В. Совершенствование технологии получения жаростойких легковесов с применением высоко-концентрированных вяжущих систем // Промышленное и гражданское строительство. 2007. N 8. С. 28-29.
7. Соков В. Н. Системный анализ технологии безобжиговых шамотных легковесных изделий // Огнеупоры. 1998. №4. С. 4.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕНОТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.,

Вареникова Т.А., инженер

Пивинский А.Э., студент

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

В последние годы тенденции развития энергоемких технологий направлены на интенсификацию тепловых процессов при одновременной экономии энергоресурсов и большее значение приобретает разработка новых высокоэффективных теплоизоляционных материалов для теплотехнического оборудования. К теплоизоляционным материалам предъявляют разнообразные и довольно противоречивые требования: с одной стороны, они должны снижать теплопроводность ограждающих конструкций, с другой – обладать конструктивными свойствами, обеспечивающими длительную службу теплового агрегата. Только в этом случае может быть достигнут оптимальный эффект от применения такого вида материалов.

В настоящее время в производстве теплоизоляционных материалов в качестве вяжущего используют различные типы связующих. Одним из перспективных направлений является использование неорганических химических связок, к которым относится шлакощелочное вяжущее. Именно шлакощелочной компонент обеспечивает рост пластической прочности и возможность быстрой распалубки изделий, получаемых по пенотехнологии. Чтобы обеспечить высокую степень обрачиваемости форм, снижение усадки и высокое качество выпускаемой теплоизоляции, необходимо использовать в составе шлакощелочных вяжущих шлаки с требуемой активностью [1]. В связи с выше изложенным целью данной работы является разработка и исследование составов масс для производства пенотеплоизоляционных материалов с использованием шлакощелочного вяжущего.

В качестве сырьевых материалов в настоящей работе использовали глину Латненского месторождения марки ЛТ-1, вибромолотый шамот (Al_2O_3 35–40 %), жидкое стекло и шлак ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат» (ОАО ОЭМК) воздушно-сухого охлаждения. Механоактивации шлака ОАО ОЭМК проводили путем

сухого помола в шаровой планетарной мельнице «Санд-1» с диаметром шаров до 10 мм при частоте вращения около 200 мин^{-1} . Для работы использовали фракцию менее 0,315 мм. По данным рентгенофазового анализа, основной фазой в шлаке является двухкальциевый силикат $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, а также содержатся гематит, оксид двухвалентного железа и периклаз (рис.1). Глина Латненского месторождения является каолиновой с незначительной примесью кварца (рис. 2). Вибромолотый шамот представляет собой тонкодисперсный порошок фракции менее 0,315 мм, в котором присутствуют муллит и кристобалит (рис.3).

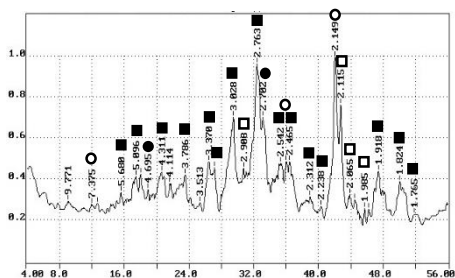


Рис. 1. Рентгенограмма металлургического шлака ОАО ОЭМК:
 ■ $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ● Fe_2O_3 ○ FeO □ MgO

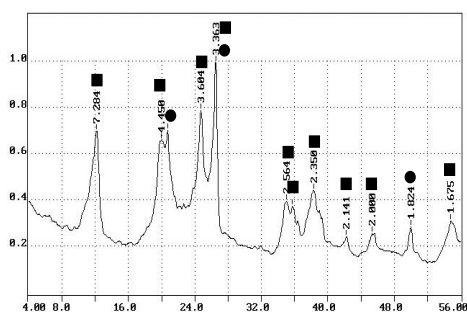


Рис. 2. Рентгенограмма латненской глины:
 ● SiO_2 ■ каолинит

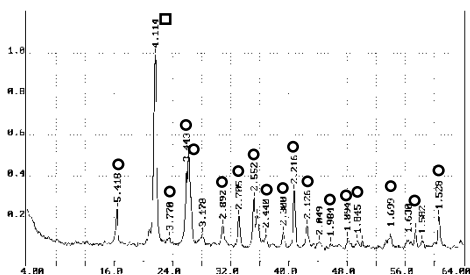


Рис. 3. Рентгенограмма вибромолотого шамота:
 □ кристобалит ○ муллит

В качестве пенообразователя использовали синтетический пенообразователь «Пионер-152», который представляет собой однородную прозрачную жидкость от светложелтого до коричневого цвета. Плотность пенообразователя при 20-25 °С в пределах 1000-1200 кг/м³, рН 7,0-10,0. Кратность пены рабочего раствора с объемной долей пенообразователя 3 % не менее 7,0, устойчивость пены не менее 360 с. «Пионер-152» отличается малой чувствительностью к цементу и солям многовалентных металлов. Это позволяет использовать при производстве пенобетона ускорители схватывания на основе солей кальция, алюминия и железа, которые можно добавлять непосредственно в раствор пенообразователя, а также применять для производства пенобетона жесткую техническую воду.

Для исследований были приняты составы пеномасс, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Составы пеномасс

№	Содержание компонентов в массе, % (масс)					
	Шамот	Вода	Шлак	Жидкое стекло	Шликер ЛГ	ПАВ* (сверх 100 %)
1	70	20	3	3	4	1,2
2	70	20	3	3	4	1,8
3	70	20	3	3	4	3,7
4	70	20	3	3	4	7,6

* ПАВ – 3-х % водный раствор пенообразователя марки «Пионер-152»

Изготовление легковесных изделий осуществляли традиционным методом [2-10] получения пенокерамики, т. е. смешиванием предварительно приготовленной пены на основе ПАВ и минеральной составляющей (вибромолотый шамот, шлак, шликер латненской глины и жидкое стекло). Заливка образцов (кубы с ребром 50 мм) производилась в металлические формы, предварительно смазанные маслом. В формах образцы выдерживали в течение 1 сут, затем формы подвергали частичной распалубке и образцы оставались еще на 24 ч. Затем их помещали в сушильный шкаф при 50-60 °С. Термообработку образцов производили в печи с карбидкремневыми нагревателями при 1100-1300 °С по следующему режиму: досушивание при 100-110 °С в течение 2-3 ч, подъем до конечной температуры со скоростью 100 °С/ч, выдержка при конечной температуре 1 ч.

Полученные пеноматериалы отличаются структурой с равномерным распределением пор во всем объеме диаметром 0,2...1,5 мм в зависимости от плотности материала (рис. 4).

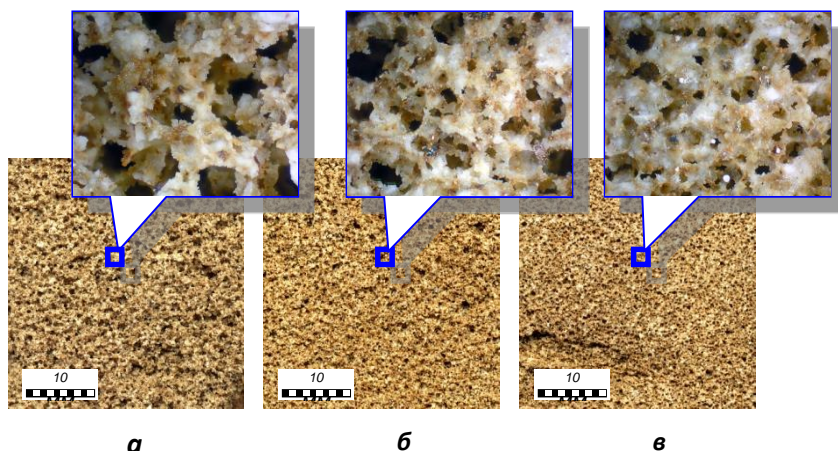


Рис. 4. Структура огнеупорных теплоизоляционных материалов с различной плотностью: а – 500 кг/м³, б – 900 кг/м³, в – 1300 кг/м³.

На рис. 5 и 6 показаны графики зависимости плотности образцов от температуры термообработки и содержания ПАВ.

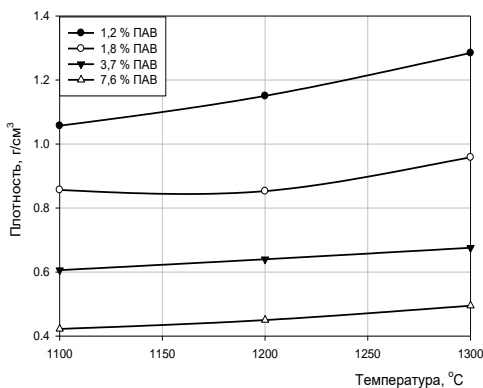


Рис. 5. Зависимость плотности образцов от температуры термообработки при различном содержании ПАВ.

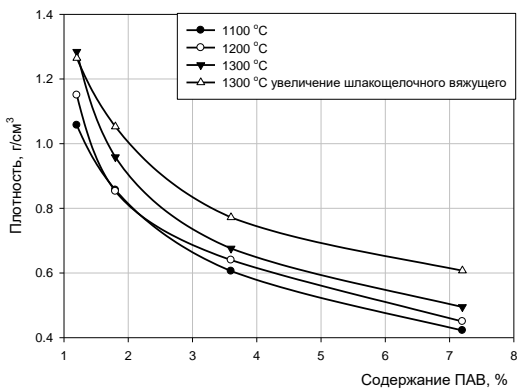


Рис. 6. Зависимость плотности образцов от содержания ПАВ, обожженных при различной температуре.

Из анализа данных следует, что с повышением температуры обжига наблюдается увеличение плотности образцов на 0,08-0,25 г/см³ в зависимости от содержания ПАВ. При этом чем выше содержание ПАВ,

тем ниже рост плотности (рис. 1). Также следует отметить, что повышение концентрации ПАВ с 1,2 до 7,6 % приводит к снижению плотности образцов на 0,6-0,8 г/см³ в зависимости от температуры обжига.

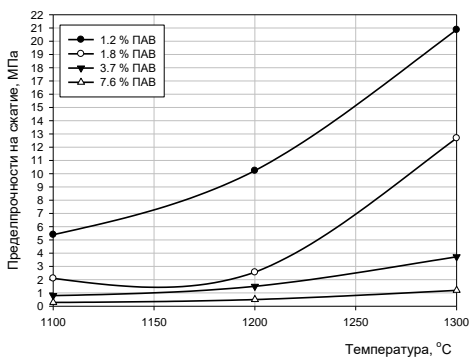


Рис. 7. Зависимость предела прочности образцов при сжатии от температуры термобработки при различном содержании ПАВ.

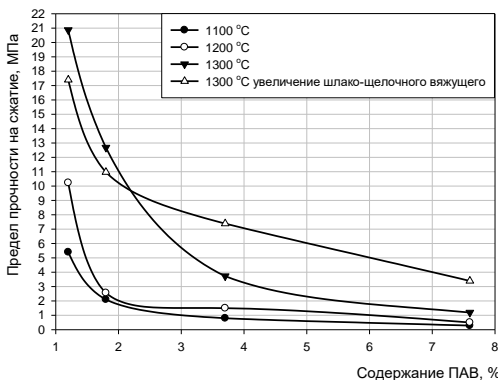


Рис. 8. Зависимость предела прочности образцов при сжатии от содержания ПАВ, обожженных при различной температуре.

Характер изменения плотности образцов в зависимости от содержания ПАВ и температуры обжига влияет на прочностные

характеристики, которые представлены на рис. 7, 8. С повышением температуры обжига образцов с 1100 до 1300 °С предел прочности при сжатии образцов повышается с 0,5-5,5 до 1,0-21,0 МПа в зависимости от содержания ПАВ. При этом, чем выше содержание ПАВ в системе, тем ниже повышение прочности при сжатии образцов. При увеличении содержания ПАВ до 7,6 % происходит значительное снижение предела прочности при сжатии образцов в (10-20 раз) в зависимости от температуры обжига.

Таким образом, на основе проведенных исследований было установлено, что использование шлакощелочного вяжущего при производстве шамотных теплоизоляционных огнеупоров позволяет получать изделия с различной плотностью (от 450 до 1300 кг/м³), которые отличаются повышенным пределом прочности при сжатии (до 20-22 МПа). Следует отметить, что эти материалы могут использоваться не только в качестве теплоизоляционных, но и как конструкционные.

В связи с вышесказанным на основании данных, представленных в настоящей работе, возможно получение изделий различных марок, характеристики которых представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Составы и свойства пенокерамики и требования к ним.

Требования к изделиям в соответствии с ГОСТ 52803-2007 «Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Технические условия»			Разработанные составы		
Марка	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Содержание ПАВ в пеномассе, %
ШТУ-1,3	1300	3,5	1300-1400	20,0-22,0	1,1-1,2
ШТУ-1,0	1000	3,0	1000-1100	14,0-16,0	1,5-1,7
ШТУ-0,9	900	2,5	900-1000	11,0-13,0	1,8-2,0
ШТУ-0,6	800	2,5	800-900	9,0-11,0	2,2-2,5
ШТ-0,5	600	2,0	600-650	3,0-4,0	3,5-4,0
ШТУ-1,3	400	1,0	400-450	1,1-1,5	7,0-7,5

Список литературы:

1. Евтушенко Е.И., Перетокина Н.А., Череватова А.В. Управление структурообразованием шлакощелочных вяжущих при получении теплоизоляционных керамобетонов // Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. науки. 2007. № 2. С. 64–67.
2. Горяинов К.Э., Горяинова С.К. Технология теплоизоляционных материалов и изделий. М.: Стройиздат, 1982. 376 с.
3. Пивинский Ю.Е., Макаренко Р.Г. Основные характеристики пен и исследование процессов получения цирконовой пенокерамики // Огнеупоры. 1980. № 5. С. 53–57.
4. Перетокина Н.А., Дороганов В.А. Разработка и исследование состава масс и технологии изготовления шамотных теплоизоляционных огнеупоров // Новые огнеупоры. 2011. № 2. С. 27–30.
5. Peretokina N.A., Doroganov V.A. Development and study of the compositions of unshaped fireclay-based heat-insulating refractories and a technology for making them // Refractories and Industrial Ceramics. 2011. Volume 52, Number 1. p. 52–54.
6. Перетокина Н.А., Дороганов В.А. Пенолегковесные изделия на основе диатомита // Новые огнеупоры. 2011. № 5. С. 30–33.
7. Peretokina N.A., Doroganov V.A. Lightweight foam products based on diatomite // Refractories and Industrial Ceramics. 2011. Volume 52, Number 3. p. 191–194.
8. Евтушенко Е.И., Перетокина Н.А., Дороганов В.А., Сулейманова Л.А., Сыса О.К., Бедина В.Ю., Миженина О.В. Теплоизоляционные материалы на основе искусственных керамических вяжущих различного состава // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 6. С. 149–151.
9. Перетокина Н.А., Дороганов В.А., Грудина В.А., Погикян А.Н. Теплоизоляционные огнеупорные материалы с использованием искусственных керамических вяжущих // Новые огнеупоры. 2016. № 4. С. 34–38.
10. Peretokina N.A., Doroganov V.A., Grudina V.A., Pogikyan A.N. Heat-Insulating Properties of Refractory Materials Made with the Use of Artificial Ceramic Binders // Refractories and Industrial Ceramics. 2016. Volume 57. No. 2. July. p.189–191.

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИН

Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.,

Вареникова Т.А., магистрант,

Смирнова М.А., магистрант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Доменные шлаки, являющиеся побочным продуктом металлургического производства, представляют большой интерес, как сырье для получения строительной керамики. Использование шлаков позволяет снизить расходы на сырье и топливо при производстве изделий, а также решить экологическую проблему их утилизации.

Во многих регионах России остро стоит проблема производства высококачественного керамического кирпича, который зачастую не отвечает необходимым требованиям. Одна из причин отсутствие высококачественного глинистого сырья и слабая изученность эксплуатируемых месторождений. В себестоимости строительных материалов удельный вес сырья составляет 25-50%, поэтому использование более дешевых сырьевых материалов в виде отходов других отраслей промышленности выгодно.

На предприятиях черной и цветной металлургии России к настоящему времени скопилось более 10 млрд. тонн твердых отходов, которые занимают более 100 тыс. га. земельных угодий. Содержание их ежегодно обходится в сотни миллионов рублей. К таким продуктам, отвалы которых занимают огромные площади плодородных земель, относятся помимо других некоторые металлургические шлаки. Утилизация техногенных продуктов с целью замены ими глинистых минералов в технологии производства – один из путей решения проблемы нехватки высококачественного глинистого сырья, который является основным компонентом при производстве керамического кирпича.

Нами выполнены исследования технологии по производству керамического кирпича с применением отходов металлургической промышленности.

В качестве исходных материалов при экспериментальных исследованиях использовались глина Дорожного месторождения (Воронежская область), Новолипецкий металлургический

гранулированный шлак и кварцевый песок Зиборовского месторождения. Усредненный химический состав глины Дорожного месторождения и гранулированного шлака АО "Новолипецкий металлургический комбинат" приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Усредненный химический состав глины "Дорожного месторождения" и гранулированного шлака АО "Новолипецкий МК"

	Химический состав, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	S	SO ₃	п.п. п
Ш	40,08	7,50	0,51	41,66	9,35	0,45	0,63	0,41	-	-
Г	66,06	12,0	3,6	3,1	1,5	0,9	-	-	0,1	7,8

По числу пластичности суглинки относится к среднепластичным (число пластичности 19,4), высокочувствительным к сушке (коэффициент чувствительности 1,78), к категории легкоплавких.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 при CuK_α-излучении. Рентгенограмма суглинков до обжига представлена на рис. 1.

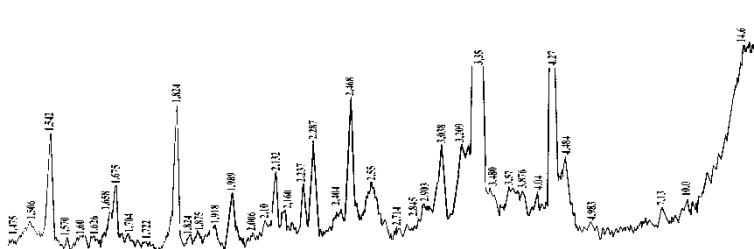


Рисунок 1 – Рентгенограмма усредненной пробы суглинков Дорожного месторождения до обжига.

Дифференциально-термический анализ выполнен на дериватографе 3425-1500-ОД системы Паулик-Паулик-Эрдей (Венгрия). Условия съемки: масса навески – 1000 мг, TG – 200 мг, DTG – 1/5, DTA – 1/5, скорость подъема температуры – 10°C/мин, максимальная температура – 1000°C, продолжительность – 100 минут.

Как показывают дифференциально-термическая кривая ДТА суглинков (рис.2), при нагревании до температуры 140–160°C наблюдается эндотермический эффект, обуславливающийся удалением адсорбционной воды. Потеря массы на кривой DTG при этом эффекте

составляет 4-8%. На кривой ДТА каолинит фиксируется по эндоэффекту при 560 °С, соответствующему процессу дегидратации и переходу его в рентгеноаморфный метакаолинит, и сопровождается потерей массы на кривой DTG 2,2-2,6%. При 760–850°С наблюдается реакция полной диссоциации кальцита.

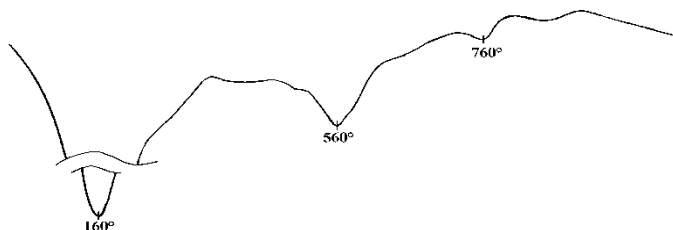


Рисунок 2 – Термограммы ДТА суглинков Дорожного месторождения

Минералогический состав глины, как показывает рентгенофазовый анализ, представлен глинистыми минералами: нонтронитом в количестве 15...20%, $d/n(\text{Å})$:–14,6; 4,53; 2,6; 1,72; 1,523; каолинитом 5...8%, $d/n(\text{Å})$:–7,13; 4,484; 4,136; 3,770; 2,558; 2,491; 2,338; 2,287; 2,136; 1,989; 1,685; 1,492; иллитом 5...8%, $d/n(\text{Å})$:–10,0; 4,98; 3,562; 3,480; 3,225; 2,56; 2,38; 2,181; 1,65; 1,506. Из примесей присутствуют: кварц до 45...50% $d/n(\text{Å})$:–4,27; 3,35; 2,468; 2,237; 2,13; 1,989; 1,824; 1,675; кальцит не менее 10...15% $d/n(\text{Å})$:–3,867; 3,038; 2,095; 1,918; 1,875; 1,626; анортит до 10% $d/n(\text{Å})$:–6,51; 4,04; 3,209; 3,164; 2,903; 2,404; 2,16; 2,006; 1,933; 1,845; магнетит не более 5% $d/n(\text{Å})$:–2,97; 2,714; 2,53; 2,1; 1,60. [2]

Фазовый состав исходного гранулированного шлака АО "Новолипецкий металлургический комбинат" ранее изучен в работе [3] и представлен: стеклофазой - до 75%, отвечающей мелилитовому составу с содержанием геленитовой составляющей 10...20%, мелилитом $\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_7]$ с

Гранулированный шлак имеет полифракционный состав. Фракции характеризуются различной степенью раскристаллизации и соотношением кристаллических фаз и стеклофазы. Фракция менее 1-го мм представлена округлыми пористыми зёрнами светло-зеленого цвета. Содержание в ней кристаллической фазы мервинита не более 5 %. Фракция 1-6 мм представлена в основном плотными зёрнами неправильной формы беловато-серого цвета. Степень раскристаллизации до 20%. Основные кристаллические фазы: мелилит и мервинит, соотношение указанных фаз 1:3. [3]

В процессе экспериментальных исследований особое внимание уделялось нами тщательной подготовке сырьевых материалов. Гранулированный шлак подвергался просеиванию через сито с отверстиями 1 мм, песок подвергался просеиванию через сито с отверстиями диаметром 5 мм для отделения инородных включений. Образцы в форме кубиков размером 30×30×30 мм и балок размером 60×15×10 мм нескольких составов, указанных в табл.2, получали методом пластического формования с влажностью массы 18%, с последующим ее вылеживанием в течение 5 суток, высушивали на воздухе в течение одних суток и в сушильном шкафу при 110 °С, обжигали в муфельной печи при 850, 950 °С с выдержкой при максимальной температуре четыре часа.

Результаты физико-механических испытаний полученных образцов керамического кирпича с применением Новолипецкого гранулированного шлака и кварцевого песка Зиборовского месторождения методом пластического формования приводятся в табл.2.

Образцы в форме кубиков 30×30×30 мм производили методом полусухого прессования с влажностью пресспорошка 6%, при прессовом давлении 30 МПа, высушивали в сушильном шкафу при температуре 170°С, обжигали при 850 и 950 °С. Физико-механические свойства образцов полусухого прессования показаны в табл.3.

Сравнивая полученные данные физико-механических свойств образцов пластического формования после обжига при температуре 950°С, можно сделать вывод, что прочность при сжатии и прочность при изгибе образцов на основе гранулированного шлака АО «Новолипецкий МК» выше, чем образцов с добавлением песка Зиборовского месторождения, что позволит повысить марку керамического кирпича. Это объясняется высокой реакционной способностью шлака в процессе спекания

Таблица 2 – Физико-механические свойства образцов пластического формования после обжига при 950 °С

Состав образцов, %			В, %	Покр, %	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа	σ _{изг} , МПа	Усад-ка полин, %
Г	П	Ш						
100	-	-	12,4	24,5	1,96	24,3	6,7	15,6
90	-	10	11,7	23,3	1,99	29,7	9,6	7,3
80	-	20	11,9	23,7	1,98	27,1	8,5	6,8
70		30	12,6	24,5	1,94	24,0	6,0	5,9

90	10	-	11,6	23,1	1,99	30,3	7,8	10,4
80	20	-	11,9	23,7	1,98	25,1	7,0	8,5
70	30	-	11,9	23,7	1,98	24,0	5,9	7,9

Таблица 3 – Физико-механические свойства образцов полусухого прессования после обжига.

Состав,%			В,%	П _{окр} , %	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа	Усадка _{огн} , %
Г	П	Ш					
Температура обжига образцов 950 °С							
100	-	-	13,4	25,8	1,92	26,5	0,47
90	-	10	15,5	29,2	1,88	34,4	-0,08
90	10	-	14,4	28,1	1,87	24,8	0,22
80	-	20	15,0	28,4	1,89	30,7	-0,12
80	20	-	14,4	27,6	1,88	26,2	0
70	-	30	13,3	25,8	1,93	29,4	-0,9
70	30	-	12,2	23,1	1,91	17,5	0
Температура обжига образцов 850 °С							
100	-	-	18,5	32,1	1,73	17,6	0,95
90	-	10	15,5	28,7	1,85	33,8	-0,05
90	10	-	16,2	30,4	1,92	14,1	0,2
80	-	20	13,7	36,0	1,89	26,5	-0,07
80	20	-	16,6	37,9	1,77	11,7	0
70	-	30	12,8	24,8	1,93	23,8	-0,1
70	30	-	17,3	39,3	2,00	8,3	0

Условные обозначения: Г – глина, Ш шлак, П - песок

Образцы с содержанием 10% и 20% шлага имеют меньшую усадку, чем с аналогичным содержанием песка, что приводит к меньшему изменению размеров после сушки и обжига.

Использование метода полусухого прессования позволило получить образцы с добавлением шлага с более высокими показателями предела прочности при сжатии. Физико-механические свойства кирпича улучшаются с увеличением степени раскристаллизации шлага. В результате быстрого охлаждения гранулированный шлак имеет низкую степень раскристаллизации до 20%. Поэтому для достижения большей степени раскристаллизации шлага необходим нагрев изделий до определенной температуры. При 850 °С происходит начальная стадия раскристаллизации, при 950 °С увеличивается до 75-90%, поэтому

наблюдается рост образцов полусухого прессования до 0,9%. Усадка образцов изготовленных методом пластического формования меньше с добавкой шлака, чем аналогичных образцов с добавкой песка.

Работа выполнена в рамках РФФИ № 14-43-08046 и Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова

Список литературы:

- 1 Жерновая Н.Ф., Дороганов Е.А., Жерновой Ф.Е., Степина И.Н. Исследование материалов, полученных спеканием в системе «глина-стеклобой» // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. №1. С. 20-23
- 2 Ломаченко Д.В., Шаповалов Н.А. Регулирование реологических свойств цементных шламов с использованием горнообогатительных производств // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. №2. С. 141-143.
- 3 Гончаров Ю.И., Гончарова М.Ю., Клименко В.Г., Иванов А.С. Строительные композиты на основе низкоосновных доменных шлаков // Современные проблемы строительного материаловедения. 5-е академические чтения РААСН. Воронеж: изд-во ВГАСА. 1999. С. 94-104.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМОФЕРРИТА КАЛЬЦИЯ С Na_2CO_3 И Na_2SO_4

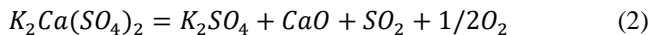
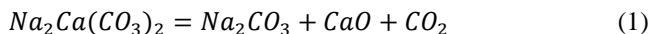
**Ерыгина А.О., магистрант,
Мишин Д.А., канд. техн. наук, доц.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Одной из ведущих отраслей промышленности в производстве строительных материалов является цементная промышленность не только в России, но и во всем мире в целом. В свою очередь получение портландцемента высокого качества – это весьма трудный процесс, на который влияют не только химические и физические превращения веществ, сложные термохимические, массообменные и газодинамические процессы, происходящие при обжиге цементного клинкера во вращающейся печи, но и состав сырьевой смеси.

Щелочные соединения, циркулирующие в цементной вращающейся печи и поступающие с сырьевой смесью в печной агрегат в небольшом количестве, способны накапливаться в обжигаемом материале, за счет возгонки при высоких температурах и конденсации при охлаждении. Известно, что в печах глиноземистого производства, ввиду наличия в сырьевой смеси большого количества Na_2O , при температурах обжига не выше 1200°C образуются алюминат и феррит натрия, вместо алюмината, феррита и алюмоферрита кальция [1]. Следовательно, можно предположить, что и в печах цементного производства возможно образование таких же продуктов обжига, как и в печах глиноземистого производства, а именно $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, из-за накопления щелочных соединений во вращающейся печи.

Вопросами влияния солей щелочных металлов на процессы клинкерообразования и качество цемента интересовались многие исследователи [2 – 5]. Установлено, что при температуре не выше 1100°C во вращающихся печах цементного производства карбонаты натрия и калия способны реагировать с углекислым кальцием, образуя двойные соли. Вязкость расплава двойной соли по данным [3] будет отличаться от вязкости клинкерного расплава из-за большого количества углекислого газа, которым насыщен расплав двойной соли, и будет способен покрывать значительную поверхность сырьевых частиц при соприкосновении с ним. Взаимодействие между солью щелочного металла и карбонатом кальция в сырьевой смеси начнется задолго до того, как начнет протекать реакция диссоциации карбоната кальция, и

данное взаимодействие будет сопровождаться образованием промежуточных, нестойких при дальнейшем повышении температуры комплексов типа двойных солей, разлагающихся с выделением оксида кальция [3]:



При температурах обжига выше 1300°C соли щелочных металлов могут значительно снизить синтез алитовой фазы, так как будут способствовать торможению диффузии ионов Ca^{2+} и $[\text{SiO}_4]^{4-}$, за счет образования более вязкого расплава, микроликваций или даже полностью исключить образование алита при жидкофазном спекании клинкера.

Исследование реакций взаимодействия оксидов щелочных металлов и основных клинкерных минералов в интервале температур от 1100 до 1300°C не изучены, что доказывает актуальность данной работы.

Таким образом, цель исследования – изучение реакций взаимодействия солей щелочных металлов и алюмоферрита кальция

Для изучения взаимодействия алюмоферрита кальция и Na_2CO_3 , Na_2SO_4 синтезировался клинкерный минерал C_4AF и обжигались смеси, которые содержали клинкерный минерал (C_4AF) и соль щелочного металла (Na_2CO_3 или Na_2SO_4) в разных мольных отношениях (3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3).

При исследовании рентгенограмм смесей обжига C_4AF и Na_2CO_3 при температуре 1200°C в соотношении 3:1 ($\text{C}_4\text{AF} : \text{Na}_2\text{CO}_3$) (рис. 1) обнаружены только отражения четырехкальциевого алюмоферрита (максимумы 2,652Å; 2,792Å; 1,932Å). В соотношении C_4AF к Na_2CO_3 равном 1:1 (рис. 1) появляются межплоскостные расстояния оксида кальция (максимум 2,404Å) и очень слабые отражения $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (2,969Å; 1,937Å; 1,755Å). Из этого следует, что часть оксида натрия прореагировала с Al_2O_3 , образовав при этом алюминат натрия. Состав алюмоферрита кальция представлен C_6AF_2 (максимумы 2,675Å; 2,795Å; 7,326Å), это говорит о том, что данная фаза более насыщена оксидом железа (рис. 2), что также подтверждает взаимодействие оксида натрия с оксидом алюминия.

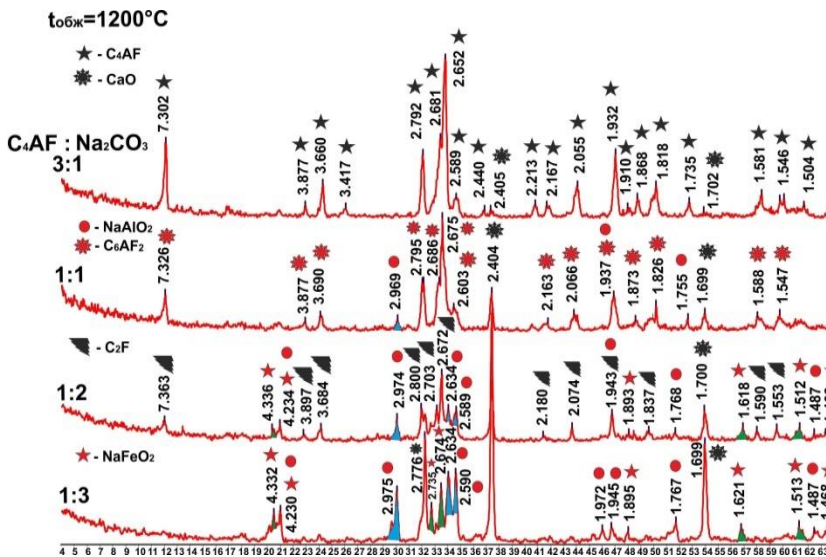


Рисунок 1 – Взаимодействие C_4AF и Na_2CO_3 при изотермической выдержке 10 минут

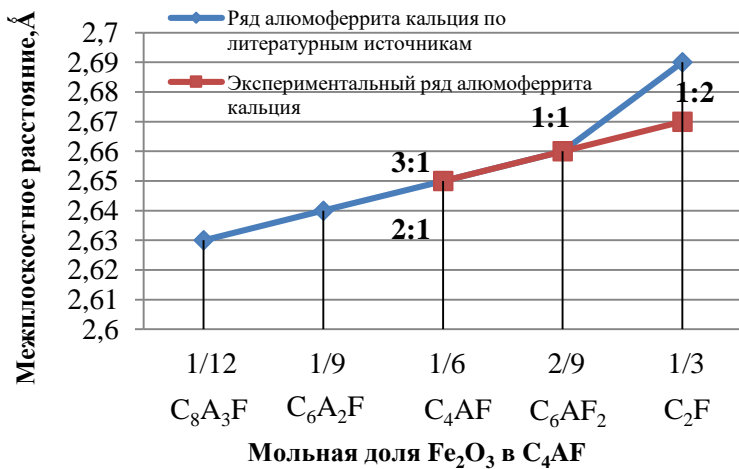
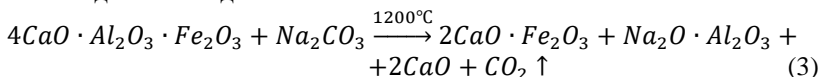


Рисунок 2 – Изменение состава алюмоферритов кальция в продуктах обжига C_4AF и Na_2CO_3 в различных мольных соотношениях (3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3) при температуре $1200^\circ C$

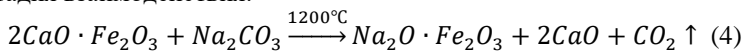
По рентгенограмме, где соотношение исходных компонентов составило 1:2 ($C_4AF : Na_2CO_3$) (рис. 1), видно, что весь Al_2O_3 прореагировал с Na_2O , так как присутствуют хорошо выраженные отражения $Na_2O \cdot Al_2O_3$ (максимумы $2,634\text{Å}$; $2,589\text{Å}$; и $2,974\text{Å}$) и вместо C_6AF_2 появляется C_2F , фаза еще более насыщенная оксидом железа. Таким образом, с увеличением количества Na_2CO_3 , как исходного компонента, в обжигаемых смесях, состоящих из четырехкальциевого алюмоферрита и карбоната натрия, происходит изменение состава алюмоферритной фазы в сторону насыщения Fe_2O_3 за счет связывания оксида алюминия Na_2O из алюмоферрита кальция (рис. 2). При уменьшении соотношения $C_4AF : Na_2CO_3 = 1:3$, когда весь Al_2O_3 в алюмоферрите кальция прореагировал с Na_2O , оставшаяся часть Na_2O взаимодействует с Fe_2O_3 , образуя $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ (рис. 1).

Следовательно, можно утверждать, что карбонат натрия взаимодействует с четырехкальциевым алюмоферритом при температуре обжига $1200^\circ C$ в две стадии, и полное протекание химической реакции происходит при избыточным количестве Na_2CO_3 (в соотношении 1:3):

1 стадия взаимодействия:



2 стадия взаимодействия:



При обжиге тех смесей, где в качестве соли щелочного металла вводился Na_2SO_4 , установлено, что между сульфатом натрия и алюмоферритом кальция химическая реакция не протекает, так как на рентгенограмме присутствуют отражения C_4AF и Na_2SO_4 (рис. 3).

$t_{\text{обж}} = 1200-1250^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_4\text{AF} : \text{Na}_2\text{SO}_4$

1:3

■ - C_4AF
● - Na_2SO_4

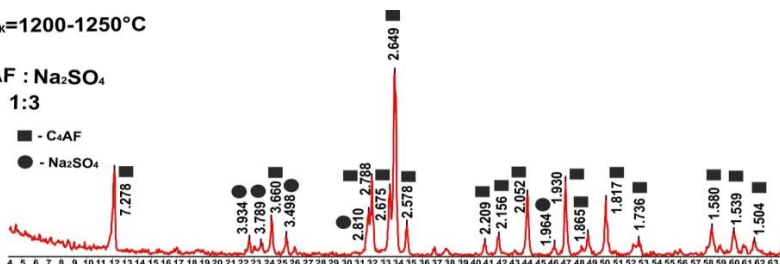


Рисунок 3 – Взаимодействие C_4AF и Na_2SO_4 при изотермической выдержке 10 минут

Согласно закономерности фазообразования в смесях солей и оксидов, сформулированной В.С. Соболевым [6], если соль представлена катионом сильного основания и слабой кислоты, например Na_2CO_3 , то химическая реакция между C_4AF и карбонатом натрия возможна, но если соль будет состоять из катиона сильного основания и аниона сильной кислоты, такая как Na_2SO_4 , то в данном случае химическое взаимодействие будет невозможно.

По данным, полученным в ходе выполнения исследовательской работы, можно сделать следующие выводы:

1. Карбонат натрия взаимодействует с четырехкальциевым алюмоферритом при 1200°C в две стадии с образованием $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ по реакциям (3) и (4) с образованием таких же продуктов обжига, как и в печах глиноземистого производства;
2. Реакции взаимодействия при 1200°C клинкерного минерала C_4AF и соли щелочного металла, в состав которой входит анион сильной кислоты Na_2SO_4 , не наблюдается.

Список литературы:

- 1 Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г. Вращающиеся печи: теплотехника, управление и экология: Справочное издание: В 2-х книгах. Книга 1 / под ред. В.Г. Лисиенко. М.: Теплотехник, 2004. 688 с.
- 2 Лугинина И.Г. Избранные труды / Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. 302 с.
- 3 Лугинина И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: В 2 ч. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2004. Ч. I. С. 206 – 207.
- 4 Классен В.К. Обжиг цементного клинкера / Красноярск: Стройиздат, 1994. С. 45-65.

- 5 Огурцова Ю.Н., Латыпов В.М., Строкова В.В. Особенности структурообразования цементных систем в присутствии полисиликатов натрия // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №3. С. 54 – 58.
- 6 Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов / Львов: ЛГУ, 1949. 312 с.

ИЗВЕСТНЯКОВАЯ МУКА КАК ТОНКОМОЛОТЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ФИБРОБЕТОНОВ

Исмаилова З.Х., канд. техн. наук, доц.,

Алиев С.А., канд. техн. наук, доц.,

Хубаев М.С-М., инженер

*Грозненский нефтяной технический университет
имени акад.М.Д. Миллионщикова*

Фибробетон, как перспективный новый строительный композиционный материал современности, обладает целым рядом положительных свойств. Известно, что традиционные цементные бетоны, наиболее широко применяемые среди всех других материалов, обладая высокой прочностью на сжатие, имеют сравнительно низкие показатели прочности при растяжении и изгибе, трещиностойкости. При сооружении конструкций новых архитектурных форм, оболочек, тонкостенных панелей со сложным рельефом, резервуаров, монтаже покрытий взлетно-посадочных полос аэродромов, дорог, полов промышленных зданий, труб в водопропускных системах автомобильных дорог, коллекторов, тоннелей, мостов необходимы повышенные прочность на растяжение и изгиб, трещино-, износо- и морозостойкость, ударная вязкость, выносливость, водонепроницаемость, низкая усадка [1,2].

Для улучшения показателей перечисленных свойств бетонов применяют различные технологические приемы. Один из них – дисперсное армирование бетона волокнами различного происхождения. К тому же дисперсное армирование бетона позволяет полностью или частично сократить объемы традиционных арматурных работ. Область применения фибробетона очень широка. Его применяют при строительстве (производстве): взлётно-посадочных полос; банковских сейфов и хранилищ ценностей; настил и опор мостов; берегозащитных элементов; конструкций сборного железобетона (заборы, столбы освещения, тротуарная плитка, бордюры, колодезные кольца и т. д.); монолитных и сборных покрытий дорог, разделительных полос, тонкостенных покрытий автобусных остановок, шумозащитных панелей; портовых элементов; фортификационных сооружений; плавательных бассейнов; железнодорожных шпал, электроопор; укреплении склонов путем набрызга фибробетона; огнеупорных материалов; плит промышленных полов, фундаментов под оборудование ударного и

динамического действия (тяжелые прессы, молоты, прокатные станы и т.д.).

Фибробетон рекомендуется применять в конструкциях и сооружениях, в которых существенное значение имеют снижение собственного веса, уменьшение раскрытия трещин, обеспечение водонепроницаемости бетона, повышение его ударной стойкости, сопротивления истиранию и долговечности (рис. 1) [3,4].

Фибра используется для улучшения характеристик, благодаря возможности снижения расстояния между трещинами и ширины раскрытия трещин, что способствует повышению долговечности.

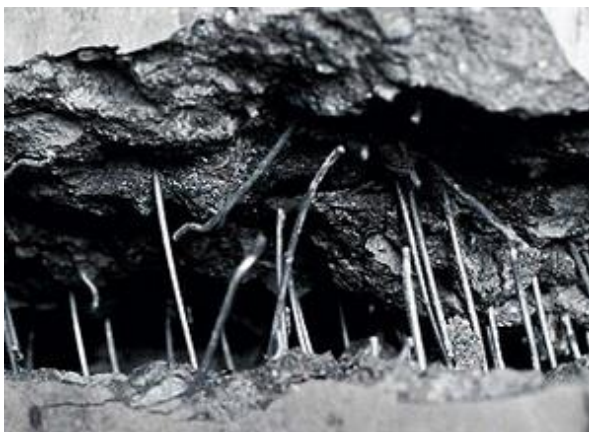


Рисунок 1. Зона образования и раскрытия трещины при разрушении фибробетона со стальными фибрами

Схема появления микротрещин при традиционном армировании и армировании стальными фибрами приведена на рисунке 2 (а, б).

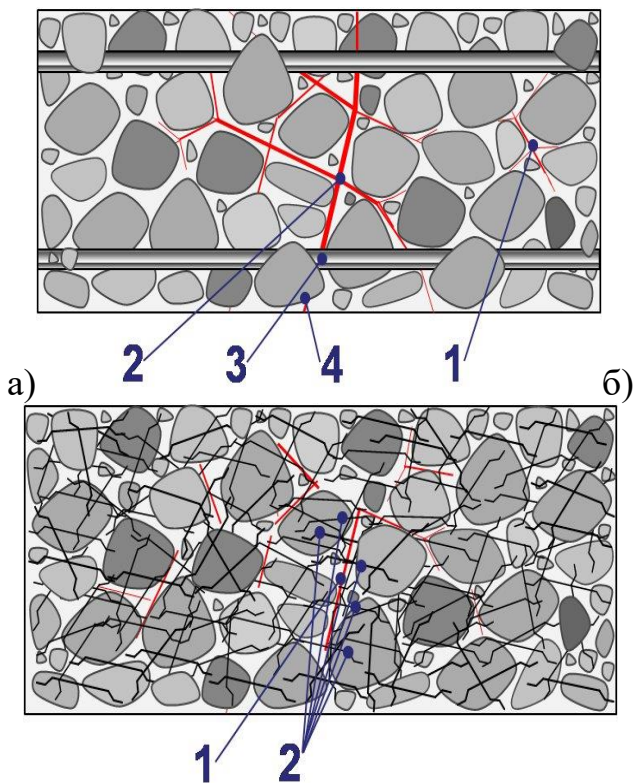


Рисунок 2 – Схема появления микротрещин: а – традиционное армирование: 1 – появление микротрещин в неармированной зоне; 2 – распространение микротрещин возрастает и приводит к появлению макротрещин; 3 – пересечение зоны армирования макротрещинами; 4 – выход трещины на поверхность; б – сталефибробетон: 1 – появление микротрещины; 2 – перекрытие микротрещины фибрами

Характеристики видов волокон, которые используют для изготовления фибробетона, приведены в таблице 1.

В строительстве наиболее эффективно используются полипропиленовые ВСМ, базальтовые волокна с длиной волокон 18 мм и диаметром волокон 20-30 мкм и стальные фибры.

Таблица 1 – Характеристики видов волокон для фибробетона

Волокно	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, МПа	Прочность на растяжение, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полипропиленовое	0,9	3500-8000	400-700	10-25
Полиамидное	0,9	1900-2000	720-750	24-25
Полиэтиленовое	0,95	1400-4200	600-720	10-12
Акриловое	1,1	2100-2150	210-420	25-45
Нейлоновое	1,1	4200-4500	770-840	16-20
Вискозное сверхпрочное	1,2	5600-5800	660-700	14-16
Полиэфирное	1,4	8400-8600	730-780	11-13
Хлопковое	1,5	4900-5100	420-700	3-10
Карбоновое	1,63	280000-380000	1200-1400	2,0-2,2
Углеродное	2,00	200000-250000	2000-3500	1,0-1,6
Стеклянное	2,60	7000-8000	1800-3850	1,5-3,5
Асбестовое	2,60	68000-70000	910-3100	0,6-0,7
Базальтовое	2,60-2,70	7000-11000	1600-3200	1,4-3,6
Стальное	7,80	190000-210000	600-3150	3-4

Базальтовая фибра — это жесткое армирующее волокно, которое получают из расплавов базальтовых горных пород (рис. 3). Базальтовые фиброволокна совмещают в себе высокие технологические показатели базальта: механическая прочность, устойчивость к химически агрессивным средам, стойкость к перепадам температур. Волокна из

базальта не теряют своих свойств в зависимости от кислотности среды, не токсичны, не образуют взвешенной в воздухе пыли, не горят, легко вводятся в сухие бетонные смеси [5].



Рисунок 3 – Базальтовая фибра

Фибра полипропиленовая (рис. 4) марки ВСМ (Волокно строительное микроармирующее) используется для армирования бетона, она значительно повышает его прочностные характеристики, снижает процессы трещинообразования, обеспечивает предупреждение сколов и растрескивания, повышает устойчивость к усадке и излому. По сравнению со стальными волокнами она легче распределяется и смешивается в цементных замесах, не принося ущерба смешиваемому и подающему бетону оборудованию [5].

Использование стальной фибры вместо арматуры позволяет значительно снизить сметную стоимость изделий из бетона, например, на армирование 1 м³ бетона пойдет 50-100 кг арматуры, а для достижения аналогичного результата потребуется всего 25-40 кг на м³ стальной фибры.

Фибра стальная с плющеными концами (рис. 5, а) используется для армирования бетона, значительно повышая его прочностные характеристики (эластичность бетона), а так же, снижает возможность появления трещин во время эксплуатации. Фибра изготавливается способом резания проволоки из высококачественной низкоуглеродистой проволоки ГОСТ 3282-74, временное сопротивление разрыву 1000-1350 МПа [1,6].

Фибра стальная волновая (рис. 5, б) имеет больше элементов механического анкерирования, а также большую поверхность сцепления с бетоном, но при этом её длина не вызывает тех проблем, что связаны с использованием прямой фибры. Это дает возможность уже в начальной

стадии образования трещины контролировать ее сдерживание, за счет более эффективного распределения напряжений в окружающей матрице, и, соответственно увеличить продолжительность службы бетона.



Рисунок 4 – Полипропиленовая фибра ВСМ

При сравнении свойств стальной проволочной фибры и фибры из стальной ленты – преимуществом является большая эластичность проволочной фибры. Кроме того, при изготовлении фибры если подвергнуть проволоку дополнительной обработке, то это придает конечному продукту улучшенные механические свойства. Стальная волновая фибра с латунным покрытием (рис. 5, в) отличается высоким качеством сцепления с бетоном.

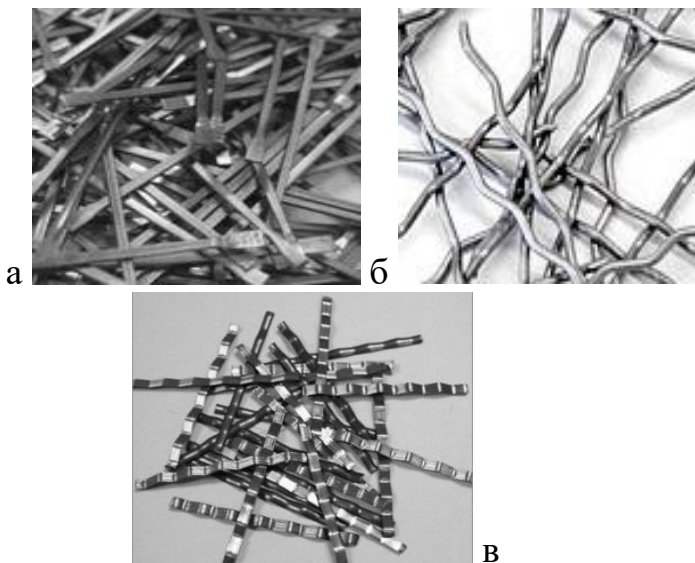


Рисунок 5 – Стальные фибры: а – фибра со сплюснутыми концами; б – фибра стальная волновая; в – фибра с латунным покрытием

Этому способствует уникальная форма её боковой поверхности, напоминающая объемную зигзагообразную кривую [5,7].

Наличие современных эффективных видов фибры, позволяет упростить её введение и перемешивание в бетонной смеси, что в свою очередь разрешает в большей степени использовать технологическое оборудование, применяемое для обычных бетонов. При этом могут быть получены и применены фибробетонные смеси высокой подвижности.

Высокая прочность модифицированных мелкозернистых бетонов обеспечивает более высокую анкеровку и позволяет уменьшить требуемую длину фибры.

Введение в состав формовочной смеси тонкодисперсного наполнителя (известняковая мука молотая в течение 40 минут в лабораторной роликовой мельнице, удельная поверхность $850 \text{ м}^2/\text{кг}$) является источником дополнительного количества воды, адсорбированной на зернах наполнителя. Эта вода будет оказывать содействие процессам гидратации клинкерных минералов.

Для определения влияния микронаполнителя и фибры на основные свойства фибробетона был проведен следующий эксперимент.

Известняки Ярыш- Мардынского месторождения подвергались помолу в лабораторной мельнице МЛР-15 в течение 20, 30 и 40 минут.

Удельная поверхность известняковой муки определялась на приборе ПСХ-12, результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Удельная поверхность микронаполнителя (см²/г)

Вид породы	Время помола, минут		
	20	30	40
Известняк Ярыш- Мардынского месторождения	3400	4600	8500

На следующем этапе приготавливалось композиционное вяжущее на основе известняковой муки в соотношении ПЦ:МН=70:30, микронаполнитель применялся с соответствующими удельными поверхностями, приведенными выше (таблица 3).

Таблица 3 – Свойства композиционного вяжущего

Вяжущее	Нормальная густота, %	Активность, МПа
Портландцемент М500	24,5	52,2
Цемент+известняк. мука (3400 см ² /г)	24,5	53,4
Цемент+известняк. мука (4600 см ² /г)	25	55,3
Цемент+известняк. мука (8500 см ² /г)	26	59,2

Результаты исследований показали, что наиболее оптимальным можно считать состав композиционного вяжущего с использованием известняковой муки, с удельной поверхностью 8500 см²/г, так как характерен максимальный прирост активности вяжущего и нормальная густота значительно не увеличилась.

Далее приготавливались образцы-кубы размером 10 см, из формовочной смеси, в состав которой входило разработанное композиционное вяжущее (состав ПЦ : извест. мука) расход был постоянным во всех составах 350 кг на 1м³, щебень фракции 5-20 мм, Аргунского месторождения и песок Червленского месторождения М_к=1.8, в качестве армирующего компонента использовалась полипропиленовая фибра ВСМ-18 с длиной волокон 18 мм и диаметром волокон 20-30 мкм.

Результаты испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства фибробетона

№ опыта	Особенности фибробетонов	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Средняя плотность, кг/м ³
1	ПЦ 100 %+ фибра	8,2	39,8	2420
2	ПЦ 85 % +изв.мука 15 %+фибра	6,7	40,3	2380
3	ПЦ 70 %+изв.мука 30 % фибра	4,7	42,4	2350
4	ПЦ 50 % +изв.мука 50 %+фибра	6,1	34,6	2340
5	ПЦ 100 %	8,7	34,2	2450

Анализ проведенных исследований подтвердил, что наиболее оптимальным и эффективным является состав фибробетона на композиционном вяжущем ПЦ : известняковая мука= 70:30%, наблюдается снижение водопоглощение фибробетона, плотность значительно уменьшилась, что является результатом применения фибры, а показатель предела прочности при сжатии выше, чем у других составов.

Таким образом, любое тонкодисперсное неорганическое вещество, обладающее хотя бы небольшой активностью по отношению к воде, будучи введено в состав цемента, становится таким же важным элементом его кристаллического каркаса, как и продукты гидратации, выделившиеся внутри самой твердеющей системы.

Исследованиями установлено, что все минеральные волокна не зависимо от химического состава вступают в химическое взаимодействие с растворами, имитирующими среду твердеющего бетона на портландцементе.

Волокна в качестве наполнителя позволяют улучшить свойства вяжущего, предотвращают образование трещин в затвердевшем цементном камне, уменьшают водоотделение. Волокна практически не растягиваются, поры на поверхности волокон заполняются, тем самым создается арматура.

Результаты проведенных исследований приведены в таблице 5, анализ экспериментальных данных показал, что дисперсное армирование волокнами любого происхождения, положительно сказывается на свойствах бетона.

Таблица 5 – Составы и прочностные бетоны, армированных волокном

№ состава	Расход материалов кг/м ³					Предел прочности при сжатии в сут., МПа		
	КВ	Песок	Щебень	Вода	Фибра 3% от КВ	1	7	28
1	473	645	1102	222	Полипропиленовая	11,1	37,9	54,1
2					Базальтовая	10,4	29,2	42,1
3					Стальная	16,1	38,6	56,9

Полипропиленовая фибра ВСМ-18 отличается не только своими высокими физико-механическими свойствами, но и повышенной химической стойкостью, температуро-, свето- и атмосферостойкостью и, что немаловажно, простотой технологии производства, невысокой стоимостью и экологической безопасностью.

В отличие от полипропиленовой фибры стальные характеризуются меньшими показателями предела прочности при растяжении, и удлинении при разрыве, а показатель предела прочности при сжатии увеличивается незначительно (таблица 6).

Таблица 6 – Характеристики видов волокон для фибробетона

Волокно	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, МПа	Прочность на растяжение, МПа
Полипропиленовое	0,9	3500-8000	400-700
Базальтовое	2,60-2,70	7000-11000	1600-3200
Стальное	7,80	190000-210000	600-3150

Таким образом, применение волокон полипропиленовых и тонкодисперсных микронаполнителей в целом положительно сказывается на процессах структурообразования фибробетона и прочность бетона увеличивается.

Модифицированные высокопрочные мелкозернистые бетоны, обладая сверхнизкой водопроницаемостью (W20), ускоренным нарастанием прочности и пониженной щелочностью среды при твердении, обеспечивают высокую коррозионную стойкость фибры и долговечность фибробетона.

Учитывая отечественную практику строительства и мировой опыт, целесообразно ускорить разработки и более широко применять фибробетонные конструкции во всех областях строительства.

Одним из основных препятствий на пути эффективного внедрения фибробетонов в строительство сейчас является отсутствие нормативной методики оценки экономической эффективности применения фибробетонных конструкций.

Следует в ближайшее время разработать такую нормативную методику, которая должна учитывать повышенные эксплуатационные свойства фибробетонных конструкций (износоустойчивость, ударная прочность и др.), их долговечность и значительное повышение межремонтного ресурса. Эту методику следует использовать при варианном проектировании.

Экспериментальные и теоретические исследования физико-механических свойств фибр и фибробетонов на их основе, а также опыт их применения позволили установить, что применение дисперсного армирования данными видами волокон способствует усилению монолитных конструкций и сооружений, армированию стяжек, укреплению автомобильных дорог, укреплению водоотбойных, взрыво- и взломоустойчивых сооружений. Эффект применения этих волокон способствует увеличению прочности на сжатие до 15-20 %, на растяжение при изгибе в 3-7 раз, повышению морозостойкости в 1,6-2 раза, а также трещиностойкости при динамических нагрузках.

Список литературы:

- 1 Железобетон в XXI веке: Состояние и перспективы развития бетона и железобетона в России. Госстрой РФ, НИИЖБ. М.: Готика, 2001. С. 123-127.
- 2 ВСН 56-97. «Проектирование и основные положения технологий производства фибробетонных конструкций». М., 1997.
- 3 РТМ-17-01-2002. Руководящие технические материалы по проектированию и изготовлению сталефибробетонных конструкций на фибре, фрезерованной из слябов. Госстрой РФ, НИИЖБ. М., 2003.

- 4 РТМ-17-02-2003. Руководящие технические материалы по проектированию и изготовлению сталефибробетонных конструкций на фибре, резанной из листа. Госстрой РФ, НИИЖБ. М., 2003.
- 5 Фибра для бетона. Сайт ООО «СпектрСтрой», Москва, 2014. URL: <http://spektrstroy.ru/fibra>
- 6 Касторных, Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы / Л.И. Касторных -Ростов: Феникс, 2007. 221 с.
- 7 Саламанова, М.Ш. Формирование структуры и свойств эффективных модифицированных бетонов / М.Ш. Саламанова, З.Х. Исмаилова// Международная заочная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности», г. Тамбов, 30 апреля 2014. С. 141-145.

ПЕНОКЕРАМИКА. ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ЕЕ СВОЙСТВА

**Казанцева Л.К., д-р. техн. наук,
Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН**

**Пузанов И.С., канд. техн. наук,
Пермский национальный исследовательский
политехнический университет**

**Никитин А.И., ген. директор
ООО “Баскей-Керамик”**

Последние материаловедческие исследования в области изготовления пористых материалов ячеистого строения из природного сырья без предварительной варки стекла (пенокерамика), проведенные в Институте геологии и минералогии СО РАН, связаны с влиянием особенностей природного сырья на технологический процесс изготовления и качество пенокерамик. Технологическая апробация ряда результатов исследований проведена на действующем предприятии изготовления гранулированной пенокерамики (kerwood®) на основе трепела Потанинского месторождения (г. Копейск). Некоторые характеристики пенокерамики из трепела Потанинского месторождения изложены в работе [1]. Совместно с ООО “Пеноситал” проведено также исследование устойчивости пеноматериалов к щелочам цементного теста (щелочно-кремниевая реакция, в дальнейшем ASR – alkali-silica reaction).

1. Особенности природного сырья. Для изготовления пенокерамик чаще всего используются кремнистые породы (опоки, трепел, диатомит и др.) и цеолитизированные туфы. В данной работе рассматриваются особенности преобразований основных минеральных составляющих этих пород в щелочных геополимерных составах. В кремнистых породах – это аморфный кремнезем, в цеолитизированных туфах – цеолиты (каркасные водосодержащие алюмосиликаты). Оба вида пород в ряде месторождений характеризуются высокой концентрацией кальцитов (мергелистые породы), которые выделены в третью группу. Особенности такого сырья рассматриваются в известной щелочной технологии, когда в качестве флюсующей добавки используется гидроксид натрия.

Нами установлено, что при близком химическом и минеральном составах в пределах одного вида сырья интенсивность порообразования может резко отличаться. Исследования показали, что решающее влияние на технологический процесс и свойства пенокерамик оказывает

структурная характеристика активных в щелочной среде минералов [2-4]. В цеолитизированных туфах – это скрыто- или открыто кристаллическая цеолитизация породы. В первом случае цеолиты объединены в плотные сростки с другими минералами (рис. 1а), во втором расположены в пустотах в виде индивидуальных таблитчатых кристаллов размером до десятка микрон (рис. 1б). В кремнистых породах аморфный кремнезем может быть в виде плотных образований (рис. 1в) или в виде мелкодисперсных частиц (рис. 1г). В мергелистых породах значение имеет структурный тип кальцита – в виде отдельных сферолитов или плотных сростков. Значение кальцита в породе наиболее существенно проявляется при его концентрации в сырье в области 10-22 масс. %.

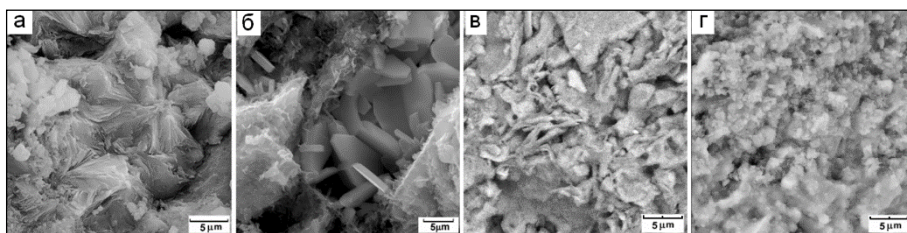


Рисунок 1. Микроснимки сколов пород. Цеолитизированные туфы: а – скрытокристаллическая цеолитизация; б – открытый тип цеолитизации. Кремнистые породы: в – аморфный кремнезем в виде плотных сростков; г – мелкодисперсный аморфный кремнезем.

Для указанных видов сырья характерна общая закономерность. При одинаковой степени измельчения, допустим, для порошка класса -150 мкм, интенсивность порообразования щелочных геополимеров на основе сырья с дискретным проявлением основного активного минерала всегда выше, чем для пород с минеральными сростками (рис. 2). Наиболее существенная разница в интенсивности порообразования наблюдается для мергелистых пород (рис. 2 в,г). Повышение дисперсности порошков до класса -50 мкм приводит к увеличению интенсивности порообразования геополимеров на основе сырья только с закрытым типом цеолитизации или в виде минеральных сростков. Интенсивность порообразования геополимерных составов на основе сырья с дискретным типом основных активных минералов в породах практически не зависит или слабо зависит от степени измельчения (рис. 2б, г). Следовательно, при разработке технологического процесса изготовления пенокерамик необходимо предусматривать доступность основных активных

минералов в природном сырье для растворенного гидроксида натрия. Степень вовлеченности этих минералов в химическую реакцию с растворенным NaOH определяет концентрацию образовавшегося источника порообразующего газа.

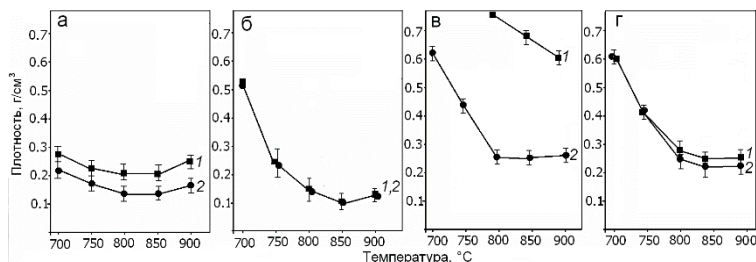


Рисунок 2. Изменение плотности гранулированной пенокерамики в зависимости от температуры обжига. Геополимеры на основе цеолитизированных туфов: а - скрытокристаллическая цеолитизация; б – открытый тип цеолитизации. Геополимеры на основе кремнистых кальцитосодержащих пород: в – кальцит в породе в виде плотных сростков; г – кальцит в виде мелкодисперсных сферолитов. Дисперсность порошков: 1 – -150мкм; 2 – -50 мкм.

В щелочных геополимерах на основе кремнистого сырья – это гидратированные полисиликаты натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), концентрация которых и, следовательно, интенсивность порообразования, зависит от доступности и дисперсности частиц аморфного кремнезема в породе. В геополимерах на основе цеолитизированного сырья формируется 2 основных источника порообразующего газа: гидратированный полисиликат натрия и остатки модифицированных в щелочной среде цеолитов. Концентрация этих источников порообразующих газов в цеолитизированных геополимерах прямо зависит от доступности цеолитов и степени их вовлеченности в химические преобразования с растворенным NaOH.

При условии неполной связываемости гидроксида натрия в полисиликаты натрия в цеолитизированных геополимерах, свободный гидроксид натрия в сухой массе карбонизируется за счет CO_2 и H_2O из воздуха с образованием гидратированных карбонатов натрия – троны ($\text{Na}_3[\text{CO}_3][\text{HCO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или термонатрита ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), которые при нагревании до 160-200°C теряют воду и переходят в безводное состояние (Na_2CO_3). Карбонат натрия, образованный в сухом геополимере, может быть третьим источником порообразующих газов в щелочных цеолитизированных геополимерах. При выборе технологического

регламента, касающегося степени измельчения цеолитизированных туфов, следует учитывать процесс карбонизации свободного гидроксида натрия в сухих гранулах. При высокой степени измельчения цеолитизированного сырья гранулированный сырец при сушке распадается на мелкие фрагменты за счет кристаллизации карбонатов натрия в плотной матрице.

Более сложная картина преобразований наблюдается в щелочных геополимерах на основе мергелистых пород, в которых растворенный гидроксид натрия взаимодействует не только с аморфным кремнеземом и с цеолитами, но также с кальцитом. Необходимая степень пористости пенокерамики достигается только в том случае, если кальцит вполне доступен для гидроксида натрия, поэтому его дисперсность является важной характеристикой мергелистого сырья.

2. ASR устойчивость пеностекла и пенокерамики. Использование любого типа стекла, в том числе и пеностекла, в качестве наполнителя для бетонов имеет ограничения из-за взаимодействия химически активного аморфного кремнезема стекла со щелочами цементного теста. На сегодняшний день достоверная информация относительно ASR устойчивости пеностекла с названием “Пеноситал®” в доступном информационном поле приведена одноименной компанией ООО “Пеноситал” [5]. Эта компания провела полномасштабные исследования ASR устойчивости гранулированного пеноситала в качестве наполнителя в бетоны с использованием стандарта ASTM C 1293-01. Также исследовано ASR взаимодействие поргланццемента с плитным пеностеклом различных производителей. Исследования показали высокую устойчивость пеноситала в отношении ASR взаимодействия, что обусловлено частичной кристаллизацией стенок пор. Основной кристаллической фазой пеноситала является девитрит – (рис. 3а) [6]. Максимальный размер кристаллов девитрита достигает 20 мкм в длину.

Образование кристаллической фазы в пенокерамике отличается от традиционного пеностекла. В геополимерах кристаллизация идет по гетерогенному механизму со спонтанным выпадением мелкокристаллической фазы из пересыщенного расплава. Основной кристаллической фазой в этом случае является мелкодисперсная октаэдрическая фаза или другая аналогичная (рис. 3б). Размер кристаллов при спонтанной кристаллизации достигает 1 мкм. При этом мелкие кристаллы формируют ассоциаты от 3 до 6 в группе. При длительных выдержках обжига от 60 минут и выше наблюдается перекристаллизация спонтанной кристаллической фазы в наиболее устойчивую в этой температурной области – девитрит (3в).

Исследования кристаллизационных процессов в расплаве стенок пор показывают на широкую возможность получения устойчивых к щелочам цемента пеноматериалов.

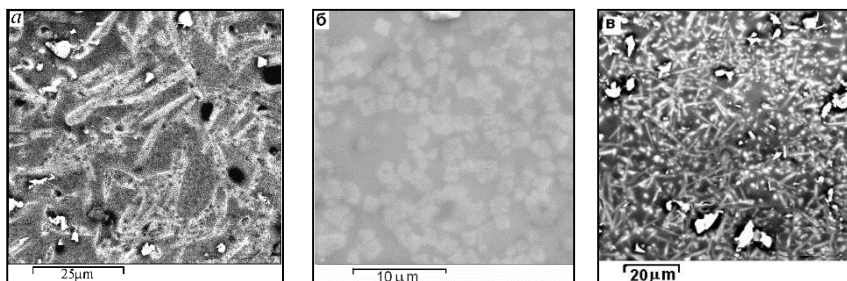


Рисунок 3. Микроснимки стенок пор пеноматериалов: а – кристаллы девитрита в пеноситале; б – октаэдрическая фаза в пенокерамике; в – мелкодисперсный девитрит в пенокерамике.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-08-02284 и государственного задания, проект № 0330-2016-004.

Список литературы:

1. Никитин А.И., Стороженко Г.И., Казанцева Л.К., Верещагин В.И. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения // Строительные материалы. 2014. № 8. С.34-38.
2. Казанцева Л.К. Особенности изготовления пеностекла из цеолитщелочной шихты // Стекло и керамика. 2013. № 8. С.3-7.
3. Kazantseva L.K., Rashchenko S.V. Chemical processes during energy-saving preparation of lightweight ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P.1743-1749.
4. L.K. Kazantseva, T.Z. Lygina, S.V. Rashchenko, and D.S. Tsyplakov, Preparation of sound-insulating lightweight ceramics from aluminosilicate rocks with high CaCO_3 content, J. Am. Ceram. Soc., 2015. V.98, P.2047-2051.
5. <http://www.penosytal.com>
6. Казанцева Л.К., Пузанов И.С. Раскристаллизация аморфной фазы в пеностекле как способ уменьшения щелочно-кремниевой реакции // Стекло и керамика. 2016. №3. С.3-8.

ПОЛИСТИРОЛБЕТОН НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Каклюгин А.В., канд. техн. наук, доц.,
Трищенко И.В., канд. техн. наук, доц.,
Козлов А.В., канд. техн. наук, доц.,
Чижова Я.С., студентка**

*Академия строительства и архитектуры
Донского государственного технического университета*

В нашей стране стены и перегородки жилых и административных зданий выполняют в основном из керамического и силикатного кирпича, камней из тяжелых, легких и ячеистых бетонов. В результате такие здания характеризуются средней приведенной массой 2,0-2,5 т/м² общей площади, в то время как в современной мировой практике этот показатель составляет менее 1,0 т/м² [1]. Снижение массы возводимых зданий является одной из актуальных задач отечественного строительства, решение которой позволит существенно уменьшить нагрузки на несущие конструкции, снизить за счёт этого стоимость возводимых объектов, повысить их этажность, а также обеспечить комфортность и энергосбережение при дальнейшей эксплуатации. В связи с этим одним из наиболее перспективных материалов для строительства ненесущих стен и перегородок является полистиролбетон.

Полистиролбетон – одна из разновидностей особо легкого цементнополимерного бетона, выпускаемого в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51263-2012. Этот строительный материал получают в результате затвердевания смеси, состоящей из вспененного гранулированного полистирольного заполнителя с насыпной плотностью 7-30 кг/м³, портландцемента, воды, воздухововлекающих и др. химических добавок. Однако развитию технологий производства полистиролбетона на основе других минеральных вяжущих до настоящего времени не уделялось должного внимания. Значительный интерес представляет рассматриваемая в настоящей работе возможность производства сплошных блоков для внутренних ненесущих стен и перегородок из полистиролбетона на основе самых дешёвых низкообжиговых гипсовых вяжущих веществ [2, 3].

Одним из традиционных направлений использования на предприятиях стройиндустрии гипсовых вяжущих веществ является производство на их основе плит, камней и панелей для внутренних стен и перегородок зданий. Гипсобетон для этих изделий получают с

использованием, как правило, различных органических заполнителей природного происхождения (опилки, древесная стружка и шерсть, ковра, торф, солома, камыш и т.д.). Это обусловлено тем, что органические заполнители, в отличие от минеральных, положительно влияют на акустические и теплофизические свойства гипсовых элементов. Однако получить гипсобетон со средней плотностью менее 1000 кг/м^3 при использовании перечисленных видов заполнителей не представляется возможным. Повысить конкурентоспособность гипсобетонных изделий на современном рынке строительных материалов можно за счет применения вспененного гранулированного полистирольного заполнителя [3, 4].

Формование изделий из полистиролбетона на основе портландцемента осуществляют в основном двумя методами:

1 – литья из подвижных смесей с использованием кассетных установок;

2 – вибропрессования жестких смесей на станках специальной конструкции.

Проведенные нами предварительные исследования показали, что метод литья не может быть использован для производства стеновых и перегородочных камней из полистиролбетона на основе низкомарочных гипсовых вяжущих веществ. Высокие значения водогипсового отношения в данном случае обуславливают низкую прочность гипсополистиролбетона, и даже применение суперводоредуцирующих добавок, хорошо зарекомендовавших себя в технологии бетонов на основе портландцемента, в данном случае не позволяет понизить расход воды до нужных значений.

Получение гипсополистиролбетона, сопоставимого по прочности с равноплотным полистиролбетоном на основе портландцемента, становится возможным в случае использования жестких формовочных смесей, уплотняемых методом вибропрессования. Это позволяет полнее использовать потенциальные возможности полуводного гипса β -модификации, гидратация которого в условиях пониженного водосодержания способствует формированию плотной мелкокристаллической структуры искусственного камня, характеризующейся повышенной прочностью. Кроме этого, достоинствами данного метода являются возможность практически немедленной распалубки свежесформованных изделий, а также снижение себестоимости продукции за счёт сокращения продолжительности искусственной сушки, а иногда и полного исключения данной технологической операции. При этом изделия

методом вибропрессования формируют из жестких смесей, с ограниченным расходом воды, который можно дополнительно понизить путем использования современных водоредуцирующих добавок.

В настоящей работе в качестве исходных материалов для получения гипсополистиролбетона применяли гипсовое вяжущее Г-5 Б II по ГОСТ 125-79 и вспененный гранулированный полистирольный наполнитель (ПВГ) марки по насыпной плотности 15, с наибольшей крупностью гранул 5 мм, а также водопроводную воду. Для модификации гипсового вяжущего и структуры бетона, на основании результатов предварительных опытов, были выбраны следующие химические добавки:

- винилацетат-этилен редисперсный порошок Vinavil 5603P (Италия), снижающий водопотребность формовочной смеси, обеспечивающий повышение адгезии затвердевшего гипсового вяжущего к зернам полистирольного наполнителя и увеличивающий прочность гипсополистиролбетона;

- модифицированный крахмал Solvitolose FC 100 (Нидерланды), улучшающий уплотнение гипсополистиролбетонной смеси при вибропрессовании и одновременно уменьшающий ее липкость, что облегчает немедленную распалубку отформованных изделий;

- целлюлозные волокна из древесины хвойных пород Jeluxyl Weho 500 (Германия), увеличивающие объем гипсового теста в формовочной смеси за счет высокой водоудерживающей способности и одновременно выполняющие функцию дискретной арматуры, увеличивающей прочность гипсополистиролбетона.

Сырьевые компоненты формовочной смеси дозировали по массе. Гипсовое вяжущее вещество смешивали с добавками Solvitolose FC 100 и Jeluxyl WENO 500 в сухом виде. Добавку Vinavil 5603 PB вводили в воду затворения и полученным раствором в процессе перемешивания производили обработку поверхности зерен ПВГ путем дождевания. Продолжая перемешивание, вводили ранее приготовленную смесь сухих компонентов. Общая продолжительность перемешивания смеси составляла 1 мин. Контрольные образцы-цилиндры высотой и диаметром 71,4 мм формовали в стальной цилиндрической форме методом вибрирования с пригрузом. Уплотнение формовочной смеси осуществляли в течение 30 с на лабораторной виброплощадке, создающей вертикальные колебания с амплитудой 0,35 мм и частотой 3000 кол/мин, с одновременной подпрессовкой под давлением 0,02 МПа. Аналогичный режим может быть рекомендован для производства

стеновых и перегородочных блоков из гипсополистиролбетона в заводских условиях.

Перед испытаниями образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре (55 ± 5) °С до постоянной массы. Контролировали среднюю плотность и предел прочности при сжатии вибропрессованного гипсополистиролбетона.

Экспериментальные исследования проводили с использованием методов математического планирования эксперимента. Обработку и оценку полученных результатов осуществляли с применением специально разработанных программных продуктов для ЭВМ [5, 6].

Использовали двухфакторный симплекс-суммированный план эксперимента на вписанной окружности [7]. В качестве исследуемых факторов принимали соотношение по объему между гипсовым вяжущим и вспененным полистирольным наполнителем (X_1), которое изменяли в диапазоне от 0,4:1,0 до 0,6:1,0, и водосодержание формовочной смеси (X_2), интервал варьирования которого составлял от 56 до 62 %. Дозировки химических добавок на основании результатов предварительных опытов были стабилизированы, % от массы гипсового вяжущего: Vinavil 5603P – 2,0; Solvifose FC 100 – 0,1; Jeluxyl Weho 500 – 1,0.

Полученный в результате реализации плана эксперимента материал характеризуется средней плотностью от 300 до 440 кг/м³ и пределом прочности при сжатии от 0,3 до 1,1 МПа, что сопоставимо с аналогичными техническими характеристиками полистиролбетона на основе портландцемента. Как и следовало ожидать, в наибольшей степени прочность и средняя плотность гипсополистиролбетона зависят от первого исследуемого фактора – соотношения по объему между гипсовым вяжущим и вспененным полистирольным наполнителем. С повышением расхода, вяжущего прочность, а также средняя плотность гипсополистиролбетона закономерно возрастают. Увеличение водосодержания в формовочной смеси в принятых интервалах варьирования этого фактора также способствует повышению прочности искусственного конгломерата. Расход воды во всех опытах матрицы планирования эксперимента оказался достаточным для обеспечения должных формовочных свойств бетонной смеси. Превышение расхода воды свыше 60 % от массы сухих компонентов нецелесообразно, т.к. при этом наблюдается отделение воды в процессе формования образцов.

Полученные экспериментально-статистические модели предела прочности при сжатии и средней плотности позволяют проводить всестороннюю оценку этих важнейших физико-механических свойств

материала при любых сочетаниях исследованных факторов в принятых интервалах их варьирования и определять условия получения гипсополистиролбетона с заданными свойствами.

Необходимо отметить, что, несмотря на то, что стоимость применяемых импортных химических добавок составляет примерно 43-48 % стоимости материалов для гипсополистиролбетонной смеси (или около 32 % себестоимости 1 м³ гипсополистиролбетона), их применение следует признать целесообразным. Это обусловлено тем, что только за счет модификации низкообжиговых гипсовых вяжущих появляется возможность получения полистиролбетона, сопоставимого по свойствам с аналогичным материалом на основе портландцемента. При этом следует учитывать, что опыт производства цементного полистиролбетона показывает, что получение и этого материала со стабильными свойствами без использования эффективных химических добавок практически невозможно.

Вибропрессованные стеновые блоки из полистиролбетона на основе модифицированного гипсового вяжущего с успехом можно применять для устройства внутренних стен и перегородок заданий различного назначения, а также для ограждающих конструкций при условии их надежной защиты от увлажнения.

Список литературы:

- 1 Чернышова Р.А. Переработка фосфогипса в высококачественные вяжущие материалы // Строительные материалы. 2008. № 8. С. 4–6.
- 2 Рахманов В.А. Энергосбережение в строительстве на основе применения инновационной технологии изготовления особо легких полистиролбетонов // Промышленное и гражданское строительство. 2011. № 8. С. 61–62.
- 3 Гипс в малоэтажном строительстве / А.В. Ферронская [и др.]. М.: Изд-во АСВ, 2008. 240 с.
- 4 Основные направления производства гипсовых материалов и изделий / Каклюгин А.В. [и др.] // Строительство и архитектура – 2015: материалы междунар. науч.-практич. конф. Ростов-н/Д: Изд-во Рост. гос. строит. ун-та, 2015. С. 325–327.
- 5 Свидетельство № 2015614784 Российская Федерация. Izoline2015: свидетельство о официальной регистрации программы для ЭВМ / Т.Н. Роговенко, А.В. Каклюгин; заявитель и правообладатель Гос. образоват. учреждение Ростовский гос. строит. ун-т. - № 2015611649; заявл. 11.03.2015; зарегистр. 28.04.2015. 1 с.
- 6 Свидетельство № 2016610781 Российская Федерация. Анализ экспериментально-статистических моделей исследуемых свойств

- строительных материалов и изделий NCF16: свидетельство о официальной регистрации программы для ЭВМ / Т.Н. Роговенко, А.В. Каклюгин; заявитель и правообладатель Гос. образоват. учреждение Ростовский гос. строит. ун-т. - № 2015661519 ; заявл. 27.11.2015; зарегистр. 19.01.2016. 1 с.
- 7 Вознесенский В.А. Современные методы оптимизации композиционных материалов [Текст]. / В.А. Вознесенский, В.Н. Выровой, В.Я. Керш и др.; под ред. В.А. Вознесенского. – Киев: Будівельник, 1983. 144 с.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ И ВУЗА В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

**Коврижкина О.В., ст. преподаватель,
Иванов А.С., зав. лабораторией,
Звычайный В.А., студент**

*Белгородский государственный технологический
университет им В.Г. Шухова*

С 27 июня по 13 июля 2016 года студенты группы ТХ-21 кафедры «Технологии стекла и керамики» под руководством Коврижкиной О.В., старшего преподавателя кафедры «Архитектуры и градостроительства» БГТУ им. В.Г. Шухова проходили производственную практику на промышленном предприятии ООО «Борисовская керамика».

Данное предприятие основано на базе «Борисовской фабрики художественной керамики» которая была образована в 1969 году с целью возрождения промысла и традиций художественной керамики. Фабрика работала под руководством Управления местной промышленности, которое возглавлял Борзилов Владимир Яковлевич. Первым директором был Мироненко Виталий Васильевич, на долю которого легла самая тяжелая миссия становления предприятия. Первыми помощниками и соратниками во всех начинаниях были главный инженер Прокопенко Иван Иванович, мастер Казанцев Иван Иванович, а также несколько рабочих - это Кожина В.И., Поливан О.Д., Беседина Н.Ф., Шаповал Н.П. и др., в дальнейшем ставшие мастерами своего дела, и посвятившие всю свою жизнь обучению керамическому ремеслу, так как всем профессиям и тонкостям работы с глиной обучали на производстве. В этот период фабрика выпускает широкий ассортимент гончарных и майоликовых изделий - кувшины, кружки, бокалы, питьевые и винные наборы, вазы, цветочники, а также сувениры, игрушки, подсвечники.

Приёмы формообразования и ассортимента на Борисовской керамике основываются на традиционных формах глиняной посуды, издавна бытовавшей в этом районе, разработкой и внедрением в производство новых видов изделий занимался художник Агафонов Юрий Петрович – народный мастер керамики.

В 2006 - 2010 годах на Борисовской керамике проведено серьезное обновление основных фондов, ручной труд в значительной степени заменен станками-полуавтоматами для механической формовки изделий, которых приобретено и установлено 18 единиц, готовятся к запуску до конца 2010 года еще 5 станков и 2 автоматические линии. Для увеличения

производительности труда и улучшения характеристик продукции, совместно с кафедрой «Технологии стекла и керамики» БГТУ им. В.Г.Шухова проводятся научные исследования по изменению состава и свойств глиняной массы. На базе этого осуществляется взаимосвязь предприятия и вуза.

Выпускники нашей кафедры «Технологии стекла и керамики» работающие в настоящий момент на данном предприятии главный технолог Василий Тараскин и технолог Евгения Недавняя оказывали содействие в проведении производственной практики студентов.

Студенты работали на участке росписи посуды. Работали с ангобами и глазурью. Роспись шла на фаянсовых и терракотовых изделиях по собственным творческим эскизам, ранее разработанных на занятиях по композиции.

Часть студенческих работ по росписи была отобрана руководством фабрики для реализации и в качестве образцов росписи изделий в целях расширения номенклатурного ассортимента на производстве.

Росписи были выполнены ангобами по сырой глине с дальнейшей глазуровкой второго обжига.

Ангоб - жидкие (шликерные) керамические краски на основе белой или цветных глин, предназначенные для декорирования глиняных изделий в сыром состоянии [1]. Происхождение ангоба теряется в древнейшей истории, когда первобытный человек заметил, что в природе встречаются глины различного цвета, которые можно использовать для украшения сосудов и скульптур.



Рисунок 1 – Образцы росписи по фаянсовым тарелкам, выполненные студентами

Техника ангоба состоит в покрытии поверхности еще сырого (необожженного) изделия слоями жидкой разноцветной глины. Благодаря этой технике изделия приобретают матовую и шероховатую по сравнению с эмалью поверхность. Для приготовления ангоба необходимы три ингредиента: глинистая смесь, состоящая из разных типов глины (красной, белой); красители, оксиды или пигменты для обогащения оттенков цвета; остекловывающее вещество или бесцветная прозрачная глазурь [2].



Рисунок 2 – Образцы росписи по фаянсовым тарелкам, выполненные студентом Звычайным В.А., отобранные в базу номенклатурного ассортимента



Рисунок 3 – Образцы росписи по терракотовым изделиям, выполненные студентом Звычайным В.А., отобранные для реализации производством

Глазурь - стекловидное покрытие на поверхности керамического изделия. Кроме того, глазурью также называют исходный материал или смесь материалов, которые после нанесения на керамическое изделие и обжига дают соответствующее покрытие. Глазурование – это последний шаг перед окончательным обжигом гончарного изделия и самый

ответственный момент в творчестве. Дело в том, что ошибки из этой стадии практически непоправимы.



Рисунок 4 – Образцы росписи по терракотовым изделиям, выполненные художником Коврижиной О.В.

Руководитель практики Коврижина Ольга Викторовна член Союза архитекторов России, член Авторского общества, старший преподаватель БГТУ им. В.Г. Шухова вместе со студентами участвовала в творческом процессе росписи керамических изделий.



Рисунок 4 – Руководитель производственной практики О.В. Коврижкина

Некоторые из ее работ, оставленные на реализацию производством показаны на рис. 4. Результаты работы студентов будут рассмотрены для внедрения в производственный процесс на ООО «Борисовская керамика», а некоторые поступят в продажу в магазинах предприятия. Студенты на производственной практике освоили роспись ангобами по сырцу: кистями, грушей, торцеванием губкой, трафаретами. При работе с ангобами студентам было необходимо заботиться об однородности смеси ангобов и следить за ее плотностью. Необходимо избегать слишком плотного наслоения. Толстый слой ангобов в дальнейшем может легко отслаиваться [3]. Данные приемы ангобной росписи будут в дальнейшем использоваться студентами в учебном процессе на курсах и при выполнении дипломных работ.

Список литературы:

1. Акунова Л.Ф., Приблуда С.З. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий. М.: Высшая школа. 1979. 216 с.
2. Буббико Дж., Крус Х. Керамика: техники, материалы, изделия. Перевод с итал. Издательство Никола-Пресс. 2006. 128 с.
3. Долорс Рос Керамика: Техника. Приемы. Изделия. Перев с нем. М.: Аст – пресс книга. 2003. 144 с.

РАБОТА СТУДЕНТОВ НА ПРОМЫШЛЕННОМ ПРЕДПРИЯТИИ В РАМКАХ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ПРАКТИКИ ВУЗА

**Коврижкина О.В., ст. преподаватель,
Иванов А.С., зав. лабораторией,
Молчанова И.В., студент**

*Белгородский государственный технологический
университет им В.Г. Шухова*

Студенты группы обучающиеся по специальности «Технология художественной обработки материалов» проходили производственную практику на промышленном предприятии ООО «Борисовская керамика». Студенты ознакомились с производственным циклом изготовления керамических изделий.

На предприятии существует полный цикл производства от подготовки глиняной массы до упаковки готовых изделий рис. 1. На массоприготовительном участке привезенная из карьера глина превращается в пригодную для производства изделий глиняную массу путем последовательного выполнения ряда технологических процессов: очистки сырья от вредных минеральных включений, дробления, разлома, просеивания через сита, дозирования и смешивания. На гипсомодельном участке мастера своего дела изготавливают из гипса формы будущих изделий. На участке механической и ручной формовки изделия производятся на ручных и полуавтоматических станках путем раскатки или выдавливания. На шамотном участке производятся большие изделия из шамотной массы (массы крупного помола) путем выкладывания глиняной массы вручную по стенкам формы. На гончарном участке изделия формируются старинным способом: вручную на гончарном круге.

На творческом участке мастера проводят творческую доработку изделий (художественная роспись, декоративная ручная лепка) и изготавливают сувениры ручной работы.

На участке росписи изделия становятся яркими и красивыми – искусные рисовальщицы расписывают узором каждую единицу.

После сушки, которая способствует повышению прочности, изделия проходят первый обжиг в печи на участке утильного обжига при температуре 860 °С. Обжиг является основным технологическим процессом. В результате сложных физико-химических превращений, проходящих при высоких температурах, керамические изделия приобретают механическую прочность.



Рисунок 1 – Участки производства керамики на ООО «Борисовская керамика»

На участке глазуровки изделия покрываются глазурью - тонким стекловидным слоем. Глазурь предохраняет черепок от механических воздействий, улучшает его гигиеничность, придает поверхности изделия лучший внешний вид. На участке политого обжига изделия проходят второй обжиг в печи при температуре 1000-1020 °С, после чего их можно использовать по назначению.

На участке упаковки изделия сортируются и упаковываются, после чего отправляются на склад готовой продукции.

На производстве студенты работали на участке росписи посуды. Роспись шла по фаянсовым и майоликовым изделиям. Работали с ангобами и глазурями по сырой глине.

Студенты ознакомились с изделиями из фаянсовой керамической массы. Фаянс представляет собой белый мелкозернистый однородный материал. В связи с этим его глазируют. Фаянсовые массы отличаются от фарфоровых большим содержанием глинистого вещества и кварца, но

значительно меньшим содержанием полевого шпата. Этим объясняется низкая в сравнении с фарфором, спекаемость фаянса [1].

Фаянсовый кувшин от майоликового отличить легко, стоит только обратить внимание на донышко: у майоликовой керамики выступ на нем — темные, а у фаянсовой - белые. То, что отличает фаянс от майолики, сближает его с фарфором, но фаянс не обладает белизной и прозрачностью фарфора, его черепок порист и менее прочен. Изделия из фаянса имеют толстые, непрозрачные стенки мягких, обтекаемых форм. Температура обжига – 1150 -1250 °С.



Рисунок 2 – Образцы росписи фаянсовых тарелок, отобранных для расширения номенклатурной базы изделий

На ООО «Борисовская керамика» технологами разработанны собственные составы фарфоровых масс. Студенты наносили ангобную роспись на фаянсовые изделия в кожтвёрдом состоянии. Было

расписано 33 больших тарелки. Некоторые из них были отобраны руководством фабрики для расширения номенклатурной базы выпускаемых изделий рис. 2. Роспись изделий была разработана на эскизах выполненных во время занятий по дисциплине композиция. Эскизы были разработаны под руководством старшего преподавателя, художника Коврижкиной Ольги Викторовны.

Кроме фаянсовых тарелок и чашек студентами были расписаны изделия из майолики. Майолика керамические изделия из красной обожженной глины с крупнопористым черепком покрытые глазурью. Майоликовым изделиям свойственны массивность форм, плавная текучесть силуэта, яркий блеск глазурных полив, контрастные сочетания цветов подглазурного рисунка, орнамента. Температура обжига – 980-1050 °С.



Рисунок 3 – Кистевая роспись подноса.

Ангобная роспись наносится кисточкой, путем распыления, с помощью груши или трафарета. Слой ангоба должен иметь толщину около 1 мм, быть ровным и однородным[2]. Сложность работы со смесями из ангоба состоит в том, что красок при работе не видно – они появляются только при обжиге.

Практиканты изучили и освоили методы работы с резиновой грушей – наиболее популярной техникой отделки с ангобами. Метод трафаретов также был использован при нанесении ангобной росписи майоликовых изделий и очень понравился учащимся своей простотой и быстротой выполнения[3].

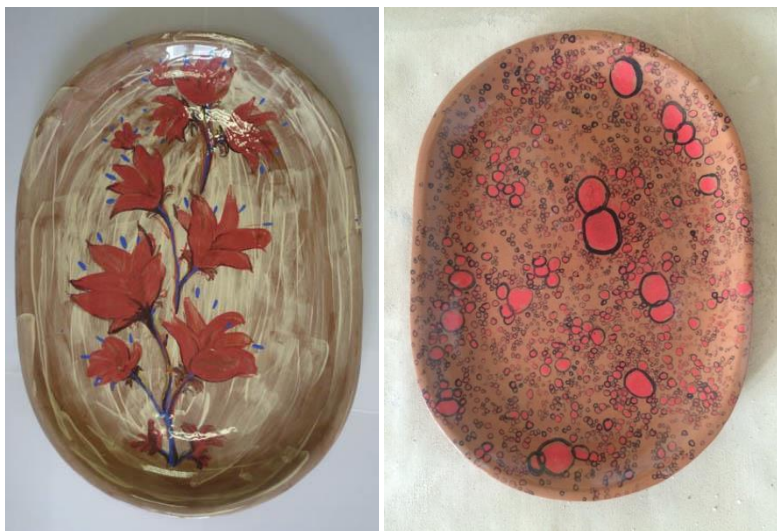


Рисунок 3 – Роспись кистью, торцеванием, грушей

Студенты ознакомились с выпускаемой продукцией фабрики из терракоты и шамота. Шамот представляет собой перемолотый керамический бой, замешанный на глине. Шамот имеет грубозернистый состав, глазурь на его поверхности растекается пятнами, не покрывая ее полностью, что придает изделию из шамота особую оригинальность. Он очень ценится художниками, которые ввели его в область.

Творческая практика на производстве вдохновила студентов на создание красивых ангобных росписей. Всего было расписано 110 изделий, 25 из них отобраны производством для дальнейшего использования.

Список литературы:

- 1 Акунова Л.Ф., Приблуда С.З. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий. М.: Высшая школа. 1979. 216 с.
- 2 Буббико Дж., Крус Х. Керамика: техники, материалы, изделия Перевод с итал. Издательство Никола-Пресс. 2006. 128 с.
- 3 Долорс Рос Керамика: Техника. Приемы. Изделия Перев с нем. М. : Аст – пресс книга, 2003. 144 с.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

**Козлов А.В., канд. техн. наук, доц.,
Каклюгин А.В., канд. техн. наук, доц.,
Животков О.И., аспирант,
Борисенко Ю.В., студент**

*Академия строительства и архитектуры
Донского государственного технического университета*

Зола тепловых электростанций – практически неисчерпаемый источник сырья для производства различных строительных материалов. Особенно широкие возможности имеются для утилизации золошлаковых отходов в автоклавных материалах в виде мелкого заполнителя.

Использование пылевидных отходов электростанций в автоклавных материалах – не только технически целесообразно, но и экономически выгодно. Особенно эффективен путь, который не требует сложной технологической переработки зол для последующего использования их в производстве строительных материалов, при этом создается возможность замены части дорогостоящих и дефицитных компонентов получаемых из минерального сырья на золу уноса, что не только улучшит качество, но и экологическую обстановку региона [1 2].

Современная практика жилищного строительства предусматривает широкое применение стеновых строительных материалов, наиболее востребованным, из которых, является силикатный кирпич. Несмотря на это, он обладает рядом недостатков. Главным, из которых является его большая средняя плотность 1800-2200 кг/м³, что сопровождается высокой теплопроводностью 0,71-0,75 Вт/(м^о·С).

Попытки улучшить теплотехнические свойства силикатного кирпича за счет пустотности изделий, не в полной мере решает данную проблему, так как частично они заполняются строительным раствором.

Улучшение теплофизических свойств силикатного кирпича можно достигнуть за счет замены части кварцевого песка на пористый заполнитель. [3] Для этих целей в настоящей работе предлагается использовать алюмосиликатные зольные микросферы Новочеркасской ТЭЦ. Изучение фазово-минерального состава зольных микросфер, являющихся техногенным отходом производства, показало, что для них характерно повышенное содержание стеклофазы и аморфного кремнезема. Данные компоненты золы обладают большой реакционной

способностью, необходимой для образования гидросиликатов кальция в процессе автоклавной обработки, обеспечивающих получение искусственного материала с высокой прочностью. Химический состав зольных микросфер (таблица) а также их гранулометрический состав (рисунок 1) указывает на возможность использования этого сырья в производстве силикатных материалов. [4]

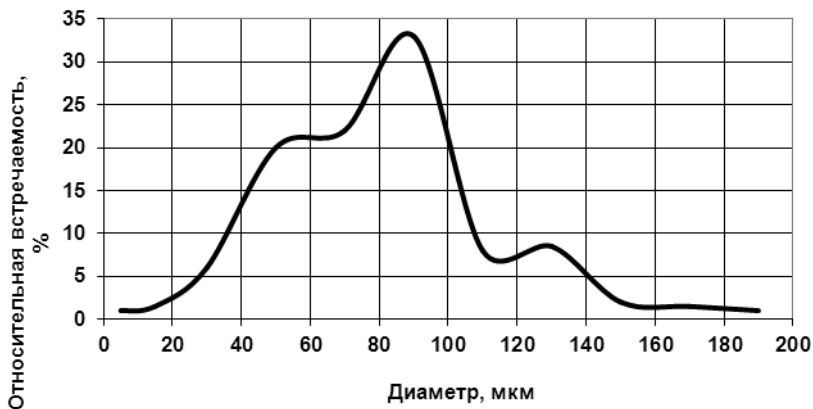


Рисунок 1 – Гранулометрический состав зольных микросфер

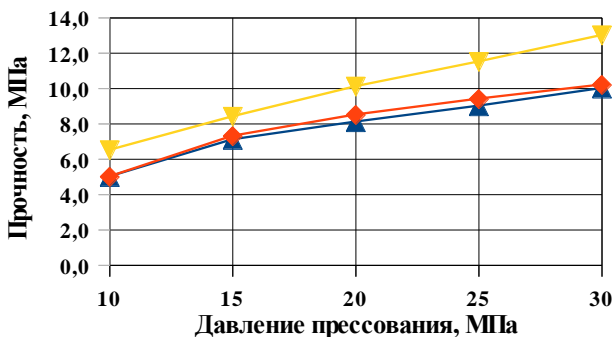
Таблица 1 – Химический состав зольных микросфер

Массовое содержание оксидов в зольных микросферах НТЭЦ, %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	K ₂ O + Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	п.п.п.
52-68	25 -34	5 – 10	0,5-4,0	0,6-1,0	0,6-1,6	0,5-1,5	<0.1	<0.1	<0,25

Вследствие того, что зольные микросферы ТЭЦ имеют сферическую форму, гранулометрический состав имеет низкую межзерновую пустотность 35-40%. Это позволяет добиться максимально плотной упаковки и снизить расход известково-кремнеземистого вяжущего, имеющего достаточно высокую плотность.

Оценка механических свойств зольного микросферического заполнителя показала, что его прочность при гидростатическом сжатии находится в интервале 12,5-20,8 МПа, что является достаточным для формирования силикатного кирпича методом полусухого прессования при стандартных режимах уплотнения.

В настоящей работе, с целью оценки эффективности использования зольной микросферы Новочеркасской ТЭЦ в качестве заполнителя для изготовления мелкозернистого силикатного бетона, исследовали влияние состава и параметров формования на свойства силикатного бетона. Составы отличались содержанием вяжущего автоклавного твердения в формовочной смеси: 10 %; 15 %; 20 %. Из каждого состава методом полусухого прессования формовали контрольные образцы-цилиндры, высотой и диаметром 50,5 мм. Удельное давление прессования варьировали в интервале 15-30 МПа. Влажность пресс-порошка, для всех составов составляла 15 %. Отформованные образцы подвергали тепловлажностной обработке в автоклавах в условиях реального производства по режиму принятому на предприятии: температура насыщенного водяного пара 174,5 °С, давление – 0,8 МПа. На полученных образцах определяли среднюю плотность, предел прочности при сжатии, водопоглощение и коэффициент размягчения.



Процент содержания вяжущего ■ 10,00% ◆ 15,00% ▼ 20,00%

График 2 – Зависимость предела прочности при сжатии от давления прессования

В результате испытаний установлено, что с повышением давления прессования средняя плотность материала увеличивается. Однако, средняя плотность образцов отформованных из смесей с содержанием силикатного вяжущего 10 и 15 % и уплотненных под удельными давлениями 10 до 15 МПа отличается незначительно и составляет 880-960 кг/м³. Это связано с тем, что уплотнение прессуемого материала, происходящей без нарушения целостности отдельных микросфер. При

дальнейшем увеличении давления прессования более 20 МПа наблюдается существенный рост средней плотности силикатного бетона. Наибольшую плотность показали образцы отформованные из смеси содержащей 20 % вяжущего вещества. В данном случае рост средней плотности до 1150 кг/м³ можно объяснить, с одной стороны, увеличением доли вяжущего в формовочной смеси, а с другой – частичным дроблением зерен алюмосиликатной микросферы.

Зависимости изменения предела прочности при сжатии контрольных образцов от давления прессования, представлена на рисунке 2, показывают, что с увеличением давления прессования прочность силикатного бетона возрастает примерно в 2 раза и наиболее интенсивно это продемонстрировали результаты испытаний образцов отформованных из смеси содержащей 20 % вяжущего вещества автоклавного твердения.

Наилучшие результаты были получены в результате испытаний контрольных образцов отформованных под удельным давлением прессования 20 МПа из смеси содержащей 20 % вяжущего вещества: предел прочности при сжатии – 10 МПа, средняя плотность – 1000 кг/м³, водопоглощение – 18 %, коэффициент размягчения – 0,92. Это состав может быть рекомендован для производства пористого силикатного кирпича, отличающегося улучшенными теплофизическими характеристиками.

Список литературы:

1. Кузнецов В.В., Бахтин А.К. Утилизация микросфер из золы тепловых электростанций // Проблемы освоения недр в XXI веке - глазами молодых: 1 междунар. конф. мол. ученых и специалистов, посвящ. 25-летию ИПКОН РАН, Москва, 21-23 окт. 2002 г. М.: ИПКОН РАН. 2002. С.190–192.
2. Лазарева Т.Л., Поспешина С.А. Зольные микросферы в производстве строительных материалов // Дальний Восток. Автомобильные дороги и безопасность движения: междунар. сб. науч. тр. "10. - Хабаровск: ТГУ. 2010. С.434–437.
3. Козлов А.В. Ким С.А. Микросферический наполнитель в производстве силикатных материалов // Строительство-2008: материалы междунар. науч.-практич. конф. Ростов н/Д: Изд-во Рост. гос. строит. ун-та, 2008. С. 61–63.
4. Козлов А.В. Ким С.А. Силикатный бетон на основе алюмосиликатной микросферы и извести // Строительство-2009: материалы междунар. науч.-практич. конф. Ростов н/Д: Изд-во Рост. гос. строит. ун-та. 2009. С. 96–97

ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

Комарова Н.Д., канд. техн. наук, доц.,

Комарова К.С. магистрант

*Северо-Кавказский филиал «Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шухова»*

Эпоксидная смола - это термин, используемый для обозначения продуктов и соединений на основе эпоксидных смол. Эпоксидная смола представляет собой олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей, образовывать сшитые полимеры. Эпоксидная смола является разновидностью синтетических смол. Основное свойство эпоксидных смол – способность к полимеризации до твердого состояния при взаимодействии с отвердителем. Эпоксидные смолы способны отверждаться в разных условиях, как при пониженных (до -15 °С), так и повышенных (+60...+80 °С) температурах. Многие свойства эпоксидных смол могут быть изменены, в зависимости от сферы применения материала, и требуемых свойств.

К основным свойствам эпоксидных смол относятся:

- Стойкость к действию галогенов
- Стойкость к воздействию некоторых кислот
- Стойкость к воздействию щелочей
- Термостойкость
- Обладают хорошей водостойкостью
- Хорошие диэлектрические показатели
- Обладают высокой механической прочностью
- Адгезией к металлам, бетону, стеклу.

Первый патент на эпоксидную смолу был опубликован в 1934 году в США Otto Stallmann и был направлен на получение новых органических соединений или композиционных материалов, которые полезны в покраске и полиграфии. Эпоксидная смола практически сразу получила большую популярность, благодаря универсальным потребительским свойствам, широко используется в строительстве, электромашиностроение, радиотехнике, судостроение, машиностроение, автомобилестроение, авиа-и ракетостроение.

К часто применяемым эпоксидным смолам относятся марки: ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22, ЭД-40.

Эпоксидно-диановая неотвержденная смола марки ЭД-16 (ГОСТ 10587-84 [1]) представляет собой жидкий, сильновязкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. ЭД-16 применяется в авиастроении, электротехнической, радиоэлектронной промышленности, судостроении, машиностроении, в строительстве, как в чистом виде, так и в качестве композиционных материалов - заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков, защитных покрытий.

Эпоксидно-диановая неотвержденная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84[1]) является наиболее часто используемой эпоксидной смолой.

Эпоксидная смола ЭД-20 представляет собой жидкий, сильновязкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. Эпоксидная смола ЭД-20 имеет широкую область применения и имеет ряд особенностей, к которым относится ее вязкая структура, в связи с этим приходится применять различные растворители, а также обладает малой эластичностью, что в дальнейшем может привести к трещинам.

В эпоксидно-диановой неотвержденной смоле марки ЭД-22. (ГОСТ 10587-84) в отличие от ЭД-20, содержится большее количество эпоксидных групп, более «короткие» молекулы полимера, в результате чего, ее вязкость понижается.

Смола эпоксидная ЭД-40 (ТУ 2225-154-05011907-97) предназначается для изготовления эмалей, лаков, шпатлевок, а также в качестве полуфабриката для производства других эпоксидных смол, заливочных масс и клеев.

Основные характеристики эпоксидных смол представлены в таблице 1.

Наименование	Массовая доля эпоксидных групп, %	Массовая доля иона хлора, % не более	Массовая доля омыляемого хлора, %, не более
ЭД-16	16,0-18,0	0,002	0,4
ЭД-20	19,9-22,0	0,003	0,5
ЭД-22	22,1-23,6	0,001	0,2
ЭД-40	13-15	0,0035	0,3

Эпоксидная смола представляет собой две основных части: эпоксидная смола и отверждающий агент. Соединяясь, эти вещества образуют твердый, прочный пластичный материал. Эпоксидная смола

также содержит в себе другие компоненты, такие как пластификаторы, растворители, пигменты и наполнители. Процесс смешивания компонентов эпоксидного материала и создания однородности начинают с добавления пластификатора.

Далее в смесь эпоксидной смолы с пластификатором добавляют отвердитель.

Отвердитель – компонент, при взаимодействии с которым основное вещество вступает в химическую реакцию, направленную на ускорение или регулирование реакций отверждения (полимеризацию).

Необходимо остудить эпоксидную смолу до 30°C, для того чтобы не допустить закипания смеси. Соотношение эпоксидной смолы и отвердителя имеет широкие пределы и зависит от ее состава. Обычно пропорция смолы с отвердителем составляет – 1:10. В определённых технологических условиях соотношение может варьироваться от 1:5 до 1:20. Путем различных комбинаций смол и отвердителей получаются самые разнообразные эпоксидные композиции.

В качестве отверждающих агентов применяются фенолы, третичные амины и их аналоги.

Эпоксидная смола – это реактопласт, реакция взаимодействия эпоксидной смолы с отверждающим агентом является необратимой, это значит, что застывшая смола не растворяется и не расплавляется как термопласт. Температура отверждения эпоксидной смолы колеблется от -10 до +200°C в зависимости от вида применяемого состава.

Смолы так же подразделяются на: смолы холодного и горячего отверждения. Смолы холодного отверждения чаще всего используются в быту, а также на производствах с малой мощностью, и где не допускается термическая обработка. При применении горячего отверждения эпоксидных смол получают высокопрочные изделия и материалы, способные выдерживать большие нагрузки, давление высоких температур и стойкость, при взаимодействии с активными химическими веществами, все это происходит благодаря более плотной сетки полимерных молекул.

К основным отвердителям относят ПЭПА (полиэтиленполиамин) и ТЭТА (триэтилентетрамин).

ПЭПА - полиэтиленполиамин (ПЭПА) применяется в качестве отвердителя, как эпоксидных смол холодного, так и горячего отверждения, также используется для производства ионообменных смол, аминоксодержащих смол, и в качестве сырья для производства активной основы ингибиторов коррозии, в производстве лаков и красок, моющих

и дезинфицирующих средств, присадок различного назначения. Расход отвердителя ПЭПА может составлять 10% от массы эпоксидной смолы.

При взаимодействии с эпоксидной смолой аминные группы, содержащиеся в полиэтиленполиамине, вступают в реакцию, в результате образуется неподвижная твердая сетчатая структура отвержденной эпоксидной смолы. Реакция отверждения проходит с небольшим повышением температуры состава. Вначале, сразу после введения отвердителя ПЭПА в эпоксидную смолу её вязкость снижается, а через некоторое время начинает возрастать.

Триэтилентетрамин (ТЭТА) – импортный продукт, по внешним характеристикам представляет собой прозрачную низковязкую жидкость, с резким запахом. Триэтилентетрамин имеет в своем составе меньшее число третичных аминогрупп, чем полиэтиленполиамин (ПЭПА), в результате чего его отверждающая способность ниже, особенно при комнатных температурах. При работе с триэтилентетрамином необходимо придерживаться и соблюдать точную технологию работы с эпоксидными смолами. В отличие от полиэтиленполиамин, изделие будет обладать большей механической прочностью, однородностью свойств, прозрачностью и химической чистотой состава.

Пластификатор – компонент, при взаимодействии с которым улучшаются основные качества материала, такие как эластичность и пластичность.

К основным пластификаторам относят: дибутилфталат (ДФБ), диметилфталат (ДМФ), Ди-2-этилгексилфталат (ДОФ), дибутилсебацанат (ДБС) [2], а также эпоксидная алифатическая смола ДЭГ-1. Смесь эпоксидной смолы с ДБФ медленно нагревают, когда при применении ДЭГ-1 – просто перемешивают. Для создания однородной смеси при смешивании используют строительный миксер или специальную насадку на дрель. Пропорция эпоксидной смолы и пластификатора подбирается в зависимости от требуемой пластичности, но чаще всего доля пластификатора составляет 5-10%.

Дибутилфталат представляет собой низковязкую однородную прозрачную жидкость светло-желтоватого оттенка. Дибутилфталат применяется в качестве пластификатора поливинилхлоридных и эпоксидных смол, в производстве ПВХ пластиков, пленочных и листовых материалов.

Эпоксидная смола ДЭГ-1 представляет собой диглицидиловый эфир диэтиленгликоля. По внешним характеристикам это низковязкая жидкость от светло-желтого до красно-коричневого цвета. Эпоксидная

смола ДЭГ-1 хорошо растворима в большинстве растворителей и воде. Основным применением эпоксидных смол ДЭГ-1 является пластификация эпоксидных смол при изготовлении стеклопластиковых изделий и деталей различной конфигурации, резино-технических изделий. Дибутилфталат, эпоксидная смола ДЭГ-1 и другие стандартные пластификаторы эпоксидных смол по ГОСТ 10587-93. [1] являются высокотоксичными и дорогостоящими продуктами.

В работах [3, 4] показана возможность использования в качестве полимерных пластификаторов нефтяные компоненты, начиная от высококипящих нефтяных фракций и заканчивая отдельными масляными фракциями, получаемыми после переработки нефти, или нефтяными остатками и битумами. Учитывая значительное различие химического состава и свойств нефтяных компонентов можно подобрать для эпоксидных композиций пластификаторы нефтяного происхождения.

Нефтеэпоксидные композиции готовились путем смешивания эпоксидной смолы и нефтяного компонента, после чего вводился в заданном количестве отвердитель. Если нефтяной компонент при комнатной температуре не смешивался с эпоксидной смолой, то их смешение производилось при повышенных температурах, при которых смесь была текучей. Нефтеэпоксидные смеси заливали в цилиндрические формы диаметром и высотой 35 мм. После отвердевания определялась прочность на растяжение при 20°C нефтеэпоксидной композиции путем раскола цилиндрического образца по образующей.

Было изучено влияние соотношения эпоксидной смолы с отвердителем: нефтяной компонент на прочность композиции [5]. Готовились смеси эпоксидной смолы с крекинг-остатком арланской нефти (образец 1, таблица 1), с битумом, полученным окислением крекинг-остатка (образец 7), с утяжеленным крекинг-остатком (образец 8), а также остаточным битумом (образец 6). Следует обратить внимание на то, что в затвердевших образцах с крекинг-остатком при содержании крекинг-остатка 40% было заметно выпотевание крекинг-остатка, а образцы, содержащие 60% крекинг-остатка, не затвердели. Аналогичное состояние было и у образцов с другими нефтяными компонентами, при содержании их в композиции 40% наблюдалось некоторое выделение нефтяного компонента, а при большем их содержании нефтеэпоксидные композиции не твердели. Из графиков рисунка 1 видно, что композиции с остаточным битумом имеют наиболее высокие показатели прочности, а образцы композиций с битумом, полученным из крекинг-остатка, имеют наименьшие показатели прочности. Следует отметить, что

нефтеэпоксидные композиции со всеми 4-мя исследуемыми нефтяными компонентами имеют достаточно высокие показатели прочности в гомогенных смесях эпоксидной смолы и нефтяного компонента. О концентрационных пределах растворимости нефтяных остатков и битумов в эпоксидных олигомерах можно судить по данным таблицы 2.

Таблица 2 – Концентрационные пределы растворимости нефтяных компонентов в эпоксидных олигомерах (в мас. частях на 100 мас. частей олигомера)

Олигомер	Остаток Арланской нефти (образец 1)		Дистиллятный крекинг-остаток (образец 2)		Утяжеленный крекинг-остаток (образец 3)		Окисленный крекинг-остаток (образец 4)	
	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С
Эпоксидный ЭД 20	10	35	50	100	100	Во всех отношениях	40	70
Эпоксидный ЭД 16	10	35	40	100	80	Во всех отношениях	40	85
Эпоксидированный Фенол-Формальдегидный - ЭИ 6	20	45	80	Во всех отношениях	80	Во всех отношениях	Во всех отношениях	Во всех отношениях

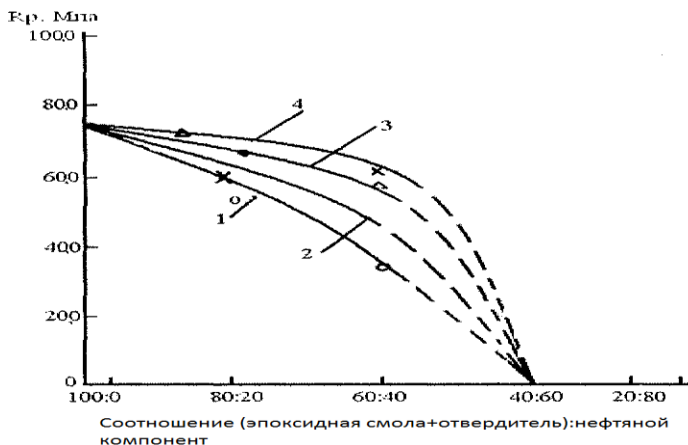


Рисунок 1 – Зависимость прочности при растяжении R_p нефтеэпоксидных композиций от соотношения (эпоксидная смола + отвердитель): нефтяной компонент. Нефтяной компонент в композиции: 1 - остаток арланской нефти; 2 - дистиллятный крекинг-остаток; 3 - утяжеленный крекинг-остаток; 4 - окисленный крекинг-остаток;

Из рисунка 1 следует, что нефтеэпоксидные композиции с крекинг-остатками различного происхождения имеют более высокие показатели прочности, чем с другими нефтяными остатками или битумами. С добавками битумов можно получить эпоксидные композиции достаточно прочные, однако приготовление смесей эпоксидной смолы с битумом из-за высокой вязкости необходимо осуществлять при температурах 80-120°C. При этих же температурах вводился и отвердитель, перемешивание смеси с которым производилось в течение не более минуты, что вызвано было быстрым твердением смеси при этих температурах. [6]. Из-за высокой вязкости битумов при комнатной температуре очевидно протекание реакции сшивок было затруднено, вследствие чего отвердевание композиции было заторможено, что и приводит к снижению прочности композиции. [7]. Но, как известно, при пониженной прочности полимеров увеличивается их эластичность и деформативность. Эти закономерности требуют дополнительного экспериментального изучения в нефтеполимерных композициях.

Выводы:

1. Рассмотрены составы и свойства эпоксидных смол и их компонентов.

2. Показана возможность использования в качестве пластификаторов эпоксидных смол нефтяных компонентов: крекинг-остатков и битумов.

3. Введение нефтяных пластификаторов в эпоксидные смолы возможно до 30%. При этом несколько снижаются прочностные показатели при значительном снижении вредности и стоимости композиции.

Список литературы:

- 1 ГОСТ 10587-93. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия.
- 2 Есипова А.А., Комарова Н.Д. Полистиролбетон -оправданное решение для утепления // Новый университет, Серия: Технические науки, 2016, №1(47) С. 29-33.
- 3 Стоян И.А., Печеный Б.Г., Каргин Н.И. О пластификации полимеров высокомолекулярными соединениями нефти. // Материалы международной научно-практической конференции «Строительство-2002» Ростов на Дону: РГСУ. 2002. С.87-89.
- 4 Курбатов В.Л., Римшин В.И. Проектирование и капитальное строительство. В 2-х частях / Минеральные Воды, 2014. Том Часть 1. с.128-132.
- 5 Kurbatov V.L., Komarova N.D. Analytical Modification of Seismic Effect on the Building // Modern Applied Science Vol 9. No 3 (2015). С. 10-16.
- 6 Есипова А.А., Комарова К.С. Нанотехнологии в строительной отрасли // Университетская наука. (University science). 2016. №.1 С. 29-31.
- 7 Kurbatov V.L., Komarova N.D., Esipova A.A. Creep of Cement Concretes. // May – June 2016 RJPBCS 7(3) Page No.

ПЕРСПЕКТИВЫ МОНОЛИТНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

Комарова Н. Д., канд. техн. наук, доц.,

Курбатов В.Л., д-р экон. наук, проф.

*Северо-Кавказский филиал Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шухова*

В настоящее время при возведении сооружений из монолитного бетона, как правило, используются бетонные смеси с осадкой конуса 20 сантиметров и более. Общеизвестно, что такие смеси приготовленные по традиционной технологии склонны к сильному расслоению и водоотделению. По мнению подавляющего числа специалистов это обусловлено в основном не только и не столько отсутствием должного контроля за их приготовлением и транспортировкой, сколько недостаточным содержанием тонкомолотых компонентов в бетонной смеси. Поэтому во всем мире считается, что бетонные смеси для монолитного строительства в обязательном порядке должны содержать суммарно 500 - 600 кг (на куб.м. бетонной смеси) тонкомолотых компонентов в виде цемента и так называемого микронаполнителя.

Кроме того, в такие смеси обязательно должны вводиться гиперпластификаторы, поскольку микронаполнитель сильно повышает водопотребность смеси.

Однако в России сегодня в качестве тонкомолотого компонента выступает исключительно цемент в количестве 300-400 кг/куб.м., поскольку введение микронаполнителя требует дополнительного оснащения бетоно-смесительных установок. Поскольку в России при производстве бетонных смесей применяются не гиперпластификаторы и даже не суперпластификаторы, российские бетонные смеси вынужденно имеют высокое водосодержание и это еще более повышает их водоотделение и расслоение и тем самым еще больше снижает их качество. По этой причине, при укладке российских смесей в монолитные конструкции, неизбежно образуются различного рода дефекты – раковины и каверны, недоуплотненные участки бетона и недостаточно полное сцепление с арматурой, которые приводят к повышенной проницаемости бетона, снижению его несущей способности и низкой долговечности возводимых железобетонных конструкций.

Как итог вышеизложенного можно сделать вывод, что сегодня не достаточно развито производство высококачественных бетонных смесей для монолитного строительства. При этом если пытаться решить

проблему качества бетонных смесей для монолитного строительства, используя сложившийся общемировой подход, потребуются коренная перестройка бетонной отрасли и колоссальные затраты. Ранее предлагалось разделить процесс приготовления бетонных смесей для монолитного строительства на два этапа. На первом этапе предлагается смешивать в стандартной цементной мельнице такие компоненты как цемент, минеральный микронаполнитель и пластификатор с получением в итоге многокомпонентного цемента (или для краткости – вяжущего), а на втором этапе смешивать полученное вяжущее с песком, щебнем и водой в обычном бетоносмесителе. Выбор для первого этапа именно мельницы обусловлен тем, что мельница позволяет не только качественно смешивать вышеперечисленные компоненты, в том числе содержащиеся в долях процента, но и активировать цемент и пластификатор перед их подачей в бетоносмеситель. Эта технология известная как технология вяжущих низкой водопотребности (ВНВ) известна достаточно давно [1,2] и позволяет задавать различные режимы изготовления вяжущих и регулировать свойства бетонных смесей и качество бетонов в очень широких пределах. Она позволяет практически полностью исключить водоотделение и расслоение бетонных смесей и существенно снизить количество образующихся дефектов при укладке бетонных смесей в монолитные конструкции. Предлагаемая технология была создана с целью изготовления литых самоуплотняющихся бетонов с марочной прочностью 150 – 200 МПа, применяемых в военном строительстве.

В процессе создания технологии были опробованы различные дозировки пластификаторов и режимы механической обработки [1,2].

В дальнейшем, поскольку такой материал в гражданском строительстве был не востребован, возникла идея разбавлять его различными минеральными компонентами, в т.ч. промышленными отходами (доменный шлак, зола, песок, отходы камнедробления и т.д.). Эта идея была успешно реализована в 1988 году на цемзаводе, где была изготовлена опытно-промышленная партия ВНВ с доменным гранулированным шлаком [7]. Партия вяжущего успешно прошла испытания, как в гражданском, так и в военном строительстве, в том числе на нескольких заводах ЖБИ и строительных объектах Минобороны.

В 1990 году распоряжением Госстроя СССР по этой тематике была утверждена и запущена государственная Программа «Строй прогресс 2000», которая в связи с распадом СССР не была реализована в полном объеме, однако позволила заложить научные и практические основы

новой технологии. Программа предусматривала два основных направления внедрения новой технологии. Первое - на заводах железобетонных изделий и товарного бетона с включением в их состав цеха по активации цемента. В этом случае основные эффекты от реализации технологии должны были получаться за счет отказа от тепловой обработки и снижения расхода цемента. Второе направление предполагало реализовать технологию на цементных заводах за счет ввода повышенного количества минеральных добавок. Основным эффектом от реализации технологии в этом случае должен был получаться за счет экономии клинкерного цемента и утилизации промышленных отходов. После 1991 года технология была успешно реализована за рубежом на нескольких цементных заводах в т.ч. в Аргентине (1997), Турции (1998) и Китае (2008).

В 1997 году технология не изменившись, по сути была переименована в технологию производства цемента низкой водопотребности (ЦНВ), а с 2008 года - в технологию производства наноцементов.

Технология позволяет получать широкий спектр бетонов с различной прочностью и долговечностью. [12-14]. При этом залогом обеспечения высокой долговечности бетонов, изготавливаемых по данной технологии, является практически полное отсутствие у них капиллярной пористости. При производстве сборного железобетона технология позволяет полностью отказаться от тепловой обработки. В области специальных цементов появляется возможность заменить сульфатостойкий и тампонажный цементы на ВНВ, а также отказаться от применения цементов нормированного состава в дорожном и аэродромном строительстве. Эти результаты подтверждены многочисленными научными исследованиями, опытными и промышленными испытаниями как в период создания этой технологии, так и в период ее освоения. Следует отметить, что бетонные смеси, изготовленные с применением ВНВ имеют очень высокую связность и не расслаиваются даже при укладке в густоармированные и большепролетные конструкции. [3.4]. В лабораторных условиях была также установлена очень низкая размываемость бетонной смеси и ее принципиальная несмешиваемость с водой при подводном бетонировании. Предлагаемая технология открывает новые возможности также при производстве ячеистого бетона, которые заключаются в том, что практически все компоненты газобетонной смеси, в т.ч. газообразователь, могут быть совмещены при их обработке в мельнице и тем самым может быть осуществлен переход на готовую сухую смесь

затворяемую только водой. Есть уверенность, что на основе этой технологии возможно получение и других специализированных вяжущих - для кладочных растворов, для зимнего бетонирования и т.п. [5,6]. Причём все требуемые свойства конечного продукта будут заложены в само вяжущее, путём выбора параметров механической обработки, выбора минеральной добавки и органического модификатора.

Для приготовления многокомпонентных бетонных смесей, в том числе для монолитного строительства можно будет применять существующее оборудование бетонных заводов. Отпадает необходимость отдельного введения в бетонную смесь при ее приготовлении микронаполнителей, поскольку они могут образовываться на стадии помола цемента с минеральными добавками.

Для производства любых бетонов, в т.ч. дорожных и аэродромных, может быть использован только один вид цемента, а именно стандартный портландцемент без минеральных добавок марки 400.

Предлагаемая технология позволит снизить вес бетонных конструкций за счет перехода на мелкозернистые и легкие бетоны с деформационными характеристиками на уровне тяжелых бетонов. [7,12].

Обеспечение долговечности бетона может быть достигнуто без применения дорогих и капризных гиперпластификаторов и воздухововлекающих добавок. [8, 9]. Можно будет отказаться от поверхностной защиты бетона. Сульфатостойкость бетона будет обеспечена без применения сульфатостойкого цемента. Практически полностью исключается проблема расслоения бетонной смеси при изготовлении любых конструкций, в т.ч. большепролетных и массивных.

Произойдет упрощение технологии производства ЖБИ за счет отказа от тепловой обработки и радикального повышения удобоукладываемости бетонных смесей. [10,11].

Высококачественные бетоны, в т.ч. типа High Performance Concrete (супердолговечные и особопрочные) будут иметь себестоимость на уровне обычных бетонов.

Список литературы:

- 1 Комарова Н.Д. Аспекты модифицирования цементно-бетонных систем. / Научные итоги: достижения, проекты, гипотезы: строительство и архитектура * педагогика и психология * экономика и бухгалтер * информационные технологии * мировоззрение * естествознание * юриспруденция. // Сборник научных докладов №19 XIX-ой

- Международной научно-практической конференции - Минеральные Воды: Копир. множ. бюро СКФ БГТУ им. В. Г.Шухова, 2014. С. 20-25.
- 2 Kurbatov V.L., Komarova N.D. Analytical Modification of Seismic Effect on the Building // Modern Applied Science Vol 9, No 3 (2015), С. 10–16.
 - 3 Есипова А.А, Комарова К.С. Влияние пластификаторов на процесс структурообразования бетона // Международный научный журнал "ИННОВАЦИОННАЯ НАУКА" №4 часть 2, 27-30 с.
 - 4 Комарова К.С., Марков С.В., Лукьянов А.С, Повышение эффективности бетона для зданий и сооружений оптимизацией гранулометрического состава // БСТ: Бюллетень строительной техники. 2015 "№ 11 (975). С. 52-55.
 - 5 Есипова А.А., Комарова К.С. Нанотехнологии в строительной отрасли // Университетская наука. (University science). 2016. №.1 С. 29-31.
 - 6 Kurbatov V.L., Komarova N.D. Esipova A.A. Creep of Cement Concretes. // May – June 2016 RJPBCS 7(3) Page No. 2665-2673.
 - 7 Komarova N.D , Kurbatov V.L. Litvinova Y.V. Litho-Mineralogical and Physico-chemical Aspects of Improving Efficiency of Manufacturing Fine-grain Concretes With Technogeneous Sands // BIOSCIENCES BIOTECHNOLOGY RESEARCH ASIA, August 2015. Vol. 12(2), 1381-1388.
 - 8 Курбатова В.Л., Комарова Н.Д., Римшин В.И. Ползучесть цементных бетонов при расчете строительных конструкций. // БСТ:Бюллетень строительной техники. 2016.№5(981). С. 27-32.
 - 9 Курбатов В.Л. Римшин В.И. Экспериментальные исследования деструкции цементных бетонов, // Университетская наука.(University science). 2016. №1 С 7-13.
 - 10 Римшин В.И. Курбатов В.Л. Проектирование и капитальное строительство Том 1 учебное пособие / Минеральные Воды: Копир.множ. бюро СКФ БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. 557 с., С.1-557
 - 11 Римшин В.И. Курбатов В.Л. Практическое пособие инженера-строителя Учебное пособие/ М.: Студент, 2012 г. 743 с.: ил., С. 1-743.
 - 12 Литвинова Ю.В. Комарова Н.Д. Особенности процессов структурообразования при твердении мелкозернистых бетонов на многокомпонентных вяжущих. // Актуальные вопросы технических наук: теоретический и практический аспекты: коллективная монография [под ред. И.А.Григорьева]. Уфа: Аэтерна, 2015, 126 с.
 - 13 Косухин М.М., Попова А.В., Шаповалов Н.А., Денисова Ю.В., Лещев С.И. Комарова Н.Д., // Вибропрессованные бетоны с суперпластификатором на основе резорцинформальдегидных олигомеров Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века №10 2006г.
 - 14 Комарова Н.Д. Стеновые камни цементные на основе техногенных песков северного Кавказа диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Белгород 2006.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ АДсорбЦИОННО- АКТИВНЫХ ГРУПП ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ИХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ*

**Косухин М.М., канд. техн. наук, проф.,
Богачева М.А., магистрант,
Косухин А.М., аспирант**

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

На сегодняшний день практически весь применяемый бетон производится с использованием различных химических добавок. Наибольшее распространение из них получили суперпластификаторы (СП) и полифункциональные модификаторы (ПФМ) на их основе. Сегодня ПФМ занимают лидирующее положение на рынке добавок, так как их применение позволяет одновременно управлять целым комплексом свойств бетонов в заданных условиях эксплуатации [1-4].

Управление физико-химическими процессами структурообразования бетона на наноуровне путем регулирования коллоидно-химических свойств цементных дисперсий и кристаллообразования при помощи ПФМ относится к перспективным нанотехнологиям в строительной индустрии.

Правильный выбор СП и ПФМ в производстве бетона и железобетона для конкретных условий его производства и эксплуатации основывается на глубоком понимании механизма их действия. Кроме того, при совместном использовании различных по природе и свойствам индивидуальных СП в составе ПФМ может проявляться как эффект синергизма, так и эффект антагонизма.

Многочисленные исследования механизма действия СП, проводимые разными исследователями и научными школами на протяжении многих десятилетий не дают общей единой теории этого процесса. В этой связи, для более полного изучения механизма пластифицирующего действия, авторами были проведены исследования коллоидно-химических свойств минеральных суспензий, пластифицированных СП с разными по природе адсорбционно-активными группами [5-9].

Была выдвинута рабочая гипотеза о том, что при совместном использовании разных по природе СП может проявляться эффект синергизма. Теоретическими предпосылками исследований СП и композиций на их основе в качестве эффективных СП в технологии бетона

явились основные положения теории синергизма композиций поверхностно-активных веществ, согласно которой вещества ПАВ, а следовательно, и свойства бетонных смесей и бетонов можно регулировать не только путем изменения химического строения, но и путем качественного и количественного сочетаний активных добавок органических полярных веществ различной молекулярной массы [10]. Целью данной работы является освещение результатов экспериментальных исследований влияния природы гидрофильных групп СП на их пластифицирующую активность, разработка ПФМ повышенной активности, исследование влияния добавок на физико-механические характеристики бетонных смесей и бетонов.

В работе были проведены исследования коллоидно-химических свойств пластифицированных различными по природе СП минеральных суспензий, наиболее широко применяемых в строительной индустрии.

В связи с тем, что пластифицирующая активность, а следовательно, и механизм действия СП определяются природой, составом и строением, при проведении испытаний использовали СП с разными по природе адсорбционно-активными группами: разжижитель С-3, ЛСТ, содержащие в своем составе в качестве гидрофильных сульфогруппы – SO_3^- , СП СБ-3, содержащий в своем составе гидроксильные группы и их смеси.

Для исключения фактора нестабильности дисперсной фазы и дисперсионной среды при взаимодействии цемента с водой для изучения влияния СП на коллоидно-химические свойства в качестве модельной использовали меловую суспензию. CaCO_3 обладает низкой растворимостью (ПР $1 \cdot 10^{-8}$) и содержит катионы, входящие в состав большинства клинкерных минералов цемента. Изучение механизма действия СП проводили по результатам выполнения стандартных исследований коллоидно-химических свойств СП и модифицированных минеральных суспензий.

Исследования реологических параметров суспензий проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2». Концентрацию СП (С_т) рассчитывали в мас.% по сухому веществу от количества дисперсной фазы. В ходе исследований определяли зависимость между значениями сдвигающего напряжения и скоростью сдвига. По полученным результатам строили реологические кривые, по которым определяли предельное напряжение сдвига τ_0 и пластическую вязкость $\eta_{пл}$.

Агрегативную устойчивость меловых суспензий оценивали по наивероятнейшему радиусу частиц, с помощью седиментационного анализа.

Для нахождения электрокинетических свойств поверхности использовали метод потенциала течения с учетом поверхностной проводимости, позволяющей определять ζ -потенциал в концентрированных суспензиях.

Для установления состава и строения олигомерных молекул применяли газожидкостную и жидкостную хроматографию, ультрафиолетовую и инфракрасную спектроскопию, спектроскопию ядерно-магнитного резонанса, кондукто- и потенциометрию. Молекулярный вес синтезированных олигомеров определяли методом криоскопии.

Изучение влияния природы гидрофильных групп СП на их пластифицирующую активность показало, что наилучшими пластифицирующими свойствами обладает СП с гидроксильными группами. Показано также, что в ПФМ, содержащем пластифицирующие компоненты с разными по природе гидрофильными группами, вследствие аттракционного взаимодействия может проявляться эффект синергизма, выражающийся в увеличении пластифицирующей активности по сравнению с индивидуальными компонентами и улучшении свойств бетона.

Изучение влияния СП на поверхностное натяжение на границе раствор-воздух показало, что СП С-3 не обладает поверхностной активностью, практически не влияя на поверхностное натяжение. СП СБ-3 является слабым воздухововлекателем, незначительно снижая поверхностное натяжение с 72 до 60 мДж/м². Сильное воздухововлекающее действие оказывает добавка ЛСТ, так как она снижает поверхностное натяжение до 45 мДж/м². ПФМ, включающий СП С-3 и СП СБ-3 при их оптимальном соотношении занимает промежуточное положение. Уменьшение поверхностного натяжения на границе раствор-воздух улучшает смачивание твердых поверхностей жидкостью а, следовательно, растворение дисперсной фазы дисперсионной средой (цементных частиц водой).

На агрегативную устойчивость, реологию и другие свойства дисперсных систем существенное влияние оказывает величина поверхностного натяжения на границе твердое тело-раствор, которая определяет эффективную константу Гаммакера, характеризующую силы межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы. Поверхностное натяжение на границе твердое тело-раствор при

модифицировании поверхности мела СП оценивали косвенно по известному уравнению Юнга

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}$$

Были измерены $\sigma_{ж-г}$ и краевые углы смачивания θ на поверхности CaCO_3 в области равновесных концентраций, соответствующих заполнению мономолекулярного слоя (табл. 1). В связи с тем, что в ходе проведения опытов поверхностное натяжение на границе твердое тело - газ оставалось постоянным, $\sigma_{т-ж}$ определяли по изменению величины адгезионного натяжения ($\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}$), которую определяли из уравнения Юнга.

Таблица 1 – Влияние концентрации СП СБ-3 на краевой угол смачивания мела и поверхностное натяжение

С, %	θ , °	$\cos\theta$	$\sigma_{т-ж}$, мДж/м ²	$\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}$, мДж/м ²
0	46,1	0,693	72,0	49,9
0,01	38,4	0,784	71,7	56,2
0,02	34,8	0,821	71,5	58,7
0,03	34,2	0,827	71,4	59,0
0,05	34,4	0,825	70,9	58,5

Результаты эксперимента показали, что при увеличении концентрации СП СБ-3 поверхностное натяжение на границе твердое тело-раствор уменьшается, так как увеличение ($\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}$) при постоянном значении $\sigma_{т-г}$ может быть обусловлено только уменьшением $\sigma_{т-ж}$. Это свидетельствует об увеличении гидрофильности поверхности мела при образовании адсорбционного слоя СП и снижения сил межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы. Аналогичный характер изменения $\sigma_{т-ж}$ наблюдается и для других СП.

Изучение адсорбции СП на меле показало, что изотермы адсорбции имеют типичный характер мономолекулярной адсорбции. При малых равновесных концентрациях наблюдается почти полное извлечение адсорбата из раствора, при дальнейшем увеличении концентрации кривые выходят на насыщение и адсорбция достигает своего максимального значения. Максимальная адсорбция достигается при близких значениях равновесных концентраций для исследуемых СП: для СП СБ-3 0,05%, 0,052% для СП С-3 и 0,05% для СБ-3+ С-3. Это свидетельствует о том, что изменение природы гидрофильных групп в

СП незначительно влияет на его адсорбционную активность, и, по-видимому, определяется дисперсионными силами взаимодействия между системой связанных ароматических колец молекул СП и поверхностью мела.

В то же время значения Γ_{\max} значительно изменяются в зависимости от вида СП и составляют $2,8 \cdot 10^{-4}$; $5,5 \cdot 10^{-4}$; $3,0 \cdot 10^{-4}$ г/м² для СБ-3, С-3, СБ-3+ С-3, соответственно (табл. 2).

Таблица 2 – Адсорбционные параметры мономолекулярного слоя

$$m_{\text{мела}} = 60\text{г}, m_{\text{H}_2\text{O}} = 33\text{г}$$

Параметр	Тип добавки		
	СБ-3	С-3	СБ-3+С-3
C_p , %	0,05	0,052	0,05,
Γ_{\max} , г/м ²	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
C_m , % от массы мела	0,082	0,14	0,085

Уменьшение Γ_{\max} СБ-3 по сравнению с С-3 обусловлено, как уже отмечалось ранее, меньшей молекулярной массой гидроксильных групп по сравнению с сульфогруппой. В то же время экспериментальное значение Γ_{\max} для ПФМ меньше величины $3,61 \cdot 10^{-4}$ г/м², полученной расчетом по принципу аддитивности. Это свидетельствует о том, что при адсорбции молекул с разными по природе гидрофильными группами необходимо учитывать взаимодействие «адсорбат-адсорбат» или так называемое аттракционное взаимодействие. На это указывается и при исследовании адсорбции ионогенных красителей на гидрофильных поверхностях [11]. Аттракционное взаимодействие оценивали по уравнению

$$B \cdot C = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{-2A\theta},$$

где $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}$; Γ , Γ_{\max} – равновесная и максимальная адсорбция на меле, г/м²; B – константа адсорбционного равновесия; C – равновесная концентрация, кг/м³; A – аттракционная постоянная.

При адсорбции ПФМ константа A смещается в отрицательную область, что свидетельствует об увеличении взаимодействия адсорбат-адсорбат и приводит к уменьшению Γ_{\max} . Для индивидуальных СП значение A в пределах ошибки экспериментальных данных незначительно отличается от нуля, в то время как для ПФМ СБ-3+С-3 величина A уменьшается до -50. Возрастание аттракционного взаимодействия в этом случае может быть связано как с усилением

электростатического взаимодействия, так и с пространственными затруднениями при совместной адсорбции СБ-3 и С-3. Эффект синергизма проявляется при массовых соотношениях СБ-3 и С-3, равных 3:7 и 7:3. С учетом средних молекулярных масс СБ-3 и С-3 (800 и 2000, соответственно) мольные соотношения СП равны 1,07:1 и 5,8:1. Первый случай отвечает эквивалентному соотношению СП, что объясняет наличие максимума при данном соотношении. Во втором случае максимум проявляется, когда одна молекула С-3 окружена шестью молекулами СБ-3. Аналогичный эффект влияния центральной массивной молекулы на посадочные площадки соседних низкомолекулярных молекул для границы жидкость-газ был описан Адамом [12].

При расчете дозировки СП, необходимой для образования мономолекулярного слоя, нужно учитывать Γ_{\max} и соответствующую ей равновесную концентрацию (табл. 2).

Расчет производили по формуле

$$C_m = \frac{(\Gamma_{\max} \cdot m \cdot S_{уд} \cdot C_p \cdot V_p) \cdot 100\%}{m},$$

где C_m – процент от массы мела – дозировка СП, необходимая для образования монослоя; C_p , г/л – равновесная концентрация СП при образовании монослоя; Γ_{\max} , г/м² – максимальная адсорбция СП; m , г – масса мела; $S_{уд}$, м² – удельная поверхность мела; V_p , л – объем раствора.

Полученные значения C_m приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что наименьшее значение, равное 0,082%, имеет СП СБ-3, наибольшее значение, равное 0,14, имеет СП С-3. Для ПФМ C_m равно 0,085%, что на 16% меньше рассчитанного по принципу аддитивности значения, равного 0,099%.

Равновесие в процессах коагуляции и пептизации определяется соотношением между энергией коагуляционного контакта U_k и энергией теплового движения частиц. Адсорбция СП на поверхности частиц изменяет U_k и смещает равновесие коагуляция \leftrightarrow пептизация в ту или другую сторону.

Изучение дифференциальных кривых распределения по радиусам частиц мела при различных дозировках СП, показало, что увеличение дозировки СП приводит к более узкому распределению частиц по радиусам и сдвигу максимума распределения в сторону - меньших значений радиуса. Исследования показали, что при увеличении дозировки наивероятнейший радиус уменьшается на порядок, достигая минимального значения равного 1...1,5 мкм. Последнее значение совпадает

с размером первичных частиц мела по данным электронной микроскопии и подтверждает, что пептизация агрегатов протекает до первичных частиц.

Для расчета числа первичных частиц, участвующих в образовании агрегата, воспользуемся следующими расчетами.

$$\text{Объем агрегата равен: } V = 4/3 = 3,14 \cdot 13^3 = 9,2 \cdot 10^3 \text{ мкм}^3$$

Объем дисперсной фазы в агрегате равен (с учетом случайной упаковки): $V_{\text{д.ф.}} = 0,56 \cdot 9,2 \cdot 10^3 = 5,152 \cdot 10^3 \text{ мкм}^3$

$$\text{Объем первичной частицы равен: } V = 4/3 \cdot 3,14 \cdot 1^3 = 4,19 \text{ мкм}^3$$

Число первичных частиц в агрегате равно:

$$n = \frac{5,125 \cdot 10^3}{4,19} = 1230 \text{ част/агрегат}$$

При пептизации агрегатов иммобилизованная вода высвобождается, что приводит к увеличению количества центрифугата, отделяющегося от суспензии после центрифугирования и, которое достигает максимума при достижении минимального размера частиц. Полученные результаты показывают, что адсорбция СП на поверхности мела увеличивает агрегативную устойчивость меловых частиц, при определенных дозировках система становится полностью стабилизированной и агрегаты пептизируют до первичных частиц.

Предельное напряжение сдвига и пластическая вязкость, определенные из реологических кривых, полученных при различных дозировках СП, показали, что при увеличении дозировки СП предельное напряжение сдвига сначала резко уменьшается, затем темп снижения τ_0 несколько уменьшается и при достижении определенной дозировки τ_0 становится практически равным нулю. Пластическая вязкость также вначале резко снижается, но затем достигает определенного минимального значения, причем выход на минимум происходит при тех же дозировках, при которых τ_0 становится равным нулю.

Эффективность СП по степени их влияния на предельное напряжение сдвига увеличивается при переходе от СП С-3 к СП СБ-3, для ПФМ наблюдается усиление действия по сравнению с индивидуальными компонентами.

Величина предельного напряжения сдвига концентрированной суспензии обуславливается совокупностью сил сцепления частиц в местах их контакта друг с другом: прочностью P индивидуальных контактов между частицами и их числом α на единицу поверхности. В этом приближении $\tau_0 = P \cdot \alpha$, где величина α определяется размером частиц и плотностью упаковки и при введении СП изменяется только в определенных пределах за счет протекания процессов пептизации или

коагуляции. Отсюда следует, что уменьшение предельного напряжения сдвига практически до нуля при оптимальных дозировках СП обусловлено падением прочности индивидуального контакта до значений, сравнимых с энергией теплового движения [9]. В первом приближении величину α в соответствии с [13] можно оценить, исходя из наивероятнейшего радиуса частиц, полученного методом седиментационного анализа.

$$\alpha = \frac{1}{(2r)^2},$$

где r – радиус частиц, м.

Для частиц с размером $\alpha = 2 \cdot r = 2$ мкм число контактов на единицу поверхности будет равно

$$\alpha = \frac{1}{(3 \cdot 10^{-6})^2} = 1,11 \cdot 10^{11} \text{ конт/м}^2$$

Прочность коагуляционного контакта определяется силами межмолекулярного взаимодействия, при этом энергию сцепления можно найти по формуле

$$U_k = P \cdot h,$$

где U_k – энергия сцепления в контакте, Дж; h – расстояние между частицами, м; P – прочность индивидуального контакта, Н.

Расстояние между частицами, находящимися в коагуляционном контакте (т.е. через прослойку дисперсионной среды) по литературным данным [14] составляет 0,5-1 нм.

Исходя из вышеизложенного, по значениям предельного напряжения сдвига можно оценить энергию коагуляционного контакта

$$U_k = P \cdot h = \frac{\tau_0 \cdot h}{\frac{1}{(2r)^2}} = \tau_0 \cdot h \cdot (2r)^2,$$

Подстановка конкретных значений для меловой суспензии без добавок ($\tau_0 = 300$ Па, $h = 0,75$ нм, $r = 1,5$ мкм) дает следующее значение U_k :

$$U_k = 300 \cdot 0,75 \cdot 10^{-9} \cdot (2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-6})^2 = 2,02 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} \approx 505 \text{ кТ},$$

что значительно превышает энергию теплового движения и обуславливает структурированный характер суспензии. Адсорбция СП на частицах мела приводит к снижению энергии коагуляционного контакта до энергии теплового движения и уменьшению предельного напряжения сдвига практически до нуля.

Уменьшение пластической вязкости связано в первую очередь с высвобождением иммобилизованной воды и увеличением, в связи с этим, относительного содержания дисперсионной среды. Увеличение толщины

водных прослоек между частицами приводит к уменьшению трения между движущимися слоями и падению пластической вязкости.

Исследования влияния дозировок СП на электрокинетический потенциал частиц мела показали, что поверхность не модифицированного мела имеет незначительный избыточный отрицательный заряд, о чем свидетельствует небольшое отрицательное значение потенциала. Увеличение дозировки СП приводит к изменению электрокинетического потенциала с -4 мВ до $-35 \div -40$ мВ, причем для С-3 значения ξ -потенциала несколько меньше, чем для СБ-3 и ПФМ. Ход кривых зависимостей ξ -потенциала от дозировки добавок аналогичен ходу изотерм адсорбции добавок, а выход ξ -потенциала на минимальное значение соответствует завершению мономолекулярного слоя.

Исходя из результатов экспериментальных исследований, можно привести следующие рассуждения о механизме действия СП.

Агрегативная устойчивость и реология дисперсных систем с частицами твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной средой определяются их природой, дисперсностью и концентрацией частиц. Каждая частица представляет собой микроробъем конденсированной фазы, размеры которого велики по сравнению с молекулярными, поэтому силы притяжения между частицами определяются в основном дисперсионными взаимодействиями. Силы отталкивания могут иметь различную природу, прочность коагуляционной структуры определяется глубиной вторичного минимума на потенциальной кривой, т.е. соотношением между силами притяжения и отталкивания.

Рассмотрим роль различных факторов стабилизации дисперсных систем на примере меловой суспензии. Расчет сил дисперсионного притяжения проводили по известной формуле [15]

$$U_m = -\frac{A^*}{12 \cdot \pi \cdot h^2},$$

где U_m – энергия молекулярного притяжения; A^* – константа Гамакера; h – расстояние между частицами, Константу Гамакера по аналогии с данными для минеральных окислов [12, 15] принимали равной $5 \cdot 10^{20}$ Дж. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Энергия взаимодействия между частицами мела

Вид энергии	Энергия взаимодействия для расстояния между частицами, нм					
	1	2	5	10	20	30
$U_m \cdot 10^6$ Дж/м ²	-1330	-332	-53,1	-13,3	-3,32	-1,47

$U_e \cdot 10^6$ Дж/м ²	531	322	71,9	5,9	0,0388	0,000268
$U_s \cdot 10^6$ Дж/м ²	10700	7700	2830	535	19,1	0,681
$(U_m + U_e + U_s) \cdot 10^6$ Дж/м ²	9420	7370	2780	522	15,8	-0,793

Энтропийный фактор стабилизации заключается в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы под действием теплового движения. Значение поверхностного натяжения на границе твердое тело-раствор, при котором обеспечивается устойчивость дисперсной системы, определяется соотношением Ребиндера-Шукина

$$\sigma_{\text{т-ж}} \leq \frac{k \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot r^2},$$

Подстановка в это уравнение $T = 298^\circ\text{К}$ и $r = 1 \text{ мкм}$ дает значение $\sigma_{\text{т-ж}}$, равное $3,6 \cdot 10^{-11}$ Дж/м². Сопоставляя это значение с уравнением Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}}{\sigma_{\text{ж-г}}},$$

получаем, что в этом случае должно наблюдаться полное смачивание поверхности мела, так как $\sigma_{\text{т-ж}}$ в связи с его малым значением можно пренебречь, а $\sigma_{\text{т-г}}$ для исследованных систем больше $\sigma_{\text{т-ж}}$. В то же время, эксперименты показали, что при введении добавок краевой угол уменьшается (табл. 1), но полного смачивания не наблюдается. Это свидетельствует о том, что энергия теплового движения частиц значительно меньше энергии взаимодействия между ними и не влияет на подвижность суспензии.

Структурно-механический фактор устойчивости суспензий возникает при адсорбции молекул ПАВ, которые являются поверхностно-активными для данной границы раздела фаз и способны к образованию гелеобразного структурированного слоя на межфазной границе. Толщина гелеобразного слоя должна составлять 5-10 нанометров [16], чтобы препятствовать сближению частиц на расстояния, где молекулярные силы притяжения велики. Анализ изотерм адсорбции добавок на границе твердое тело-раствор свидетельствует об образовании только мономолекулярного слоя на поверхности дисперсной фазы. Толщина адсорбционного слоя при этом не превышает 1 нм, что явно недостаточно для создания стерического отталкивания между частицами.

Гидродинамический фактор устойчивости заключается в снижении скорости движения и частоты соударений частиц при изменении вязкости и плотности дисперсионной среды. При введении добавок

вязкость и плотность раствора изменяется незначительно, в связи с чем влияние гидродинамического фактора отсутствует.

Электрокинетический фактор устойчивости основан на электростатическом отталкивании диффузных ионных слоев частиц. Расчет для сил электростатического отталкивания в соответствии с теорией ДЛФО проводили по уравнению [15]

$$U_e = 2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \chi \cdot \zeta_s^2 \cdot e^{-\chi h},$$

где U_e – энергия электростатического отталкивания; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; $\varepsilon = 81$ – относительная диэлектрическая постоянная воды; ζ_s – потенциал диффузного слоя, принимаемый равным ξ -потенциалу; χ – обратная толщина диффузного слоя; h – расстояние между частицами.

Величину χ рассчитывали по уравнению

$$\chi = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 kT}},$$

где $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/г-экв - число Фарадея; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; ε – относительная диэлектрическая проницаемость; I – ионная сила раствора.

Значение электрокинетического потенциала для меловой суспензии с добавками принимали равным – 35 мВ. Результаты расчета U_e для различных расстояний между частицами представлены в табл. 3. Как видно из сопоставления значений U_m и U_e , во всем диапазоне расстояний между частицами энергия молекулярного притяжения больше энергии электростатического отталкивания.

Адсорбционно-сольватный фактор устойчивости состоит в уменьшении поверхностного натяжения на границе твердое тело - раствор в результате адсорбции молекул стабилизатора и возникновения развитых гидратных слоев. При сближении частиц гидратные слои перекрываются, возрастает осмотическое давление, а с ним и давление отталкивания, предотвращающее коагуляцию. Образование достаточно развитых гидратных оболочек мало вероятно для дисперсных систем с лиофобной дисперсной фазой вследствие слабого энергетического взаимодействия среды с дисперсной фазой. При адсорбции добавок, имеющих большое число ионных гидрофильных групп, увеличивается межфазное взаимодействие, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения и образованию гидратного слоя. Важную роль структурных сил, обусловленных существованием граничного слоя воды на гидрофильных поверхностях, подтверждают работы многих авторов [12]. В

соответствии с этими работами энергию структурного взаимодействия рассчитывали по формуле

$$U_s = k \cdot l \cdot e^{-h/e},$$

где U_s – энергия структурного взаимодействия; k – константа структурных сил, характеризующая гидрофильность поверхности; l – характеристическая длина структурных сил.

Для гидрофильных поверхностей, к которым относится мел, по данным [17] k изменяется в пределах $10^6 \div 10^7$ Дж/м, l – в пределах $1 \div 10$ нм. Для расчета использовали средние значения k и l , результаты расчета представлены в табл. 3. Сравнение значений U_m и U_s показывает, что при расстояниях между частицами около 20 нм наблюдается вторичный минимум, вследствие чего коагуляция частиц термодинамически более выгодна, чем пептизация.

Анализ данных табл. 3 показывает, что действие сил молекулярного притяжения преодолевается только совместным действием сил электростатического и адсорбционно-сольватного факторов, так как сумма U_c и U_s больше U_m для всех расстояний между частицами. Теоретический расчет подтверждается следующими экспериментальными фактами. При отмывке меловой суспензии, стабилизированной СП СБ-3, дистиллированной водой рН уменьшается до значений 7–7,5, что меньше значений рК для фенольных гидроксигрупп [17]. При этом равновесие диссоциации смещается в сторону образования не диссоциированных молекул. Молекулы СБ-3 становятся электрически нейтральными и электростатический фактор стабилизации резко уменьшается. В тоже время наблюдается потеря агрегативной устойчивости и переход к бингамовскому характеру течения меловой суспензии. Увеличение рН суспензии до значений, превышающих рК гидроксигрупп, опять приводит к диссоциации молекул, возрастанию электростатического фактора устойчивости и, вследствие этого, к полной агрегативной устойчивости и ньютоновскому характеру течения суспензии. Этот переход из одного состояния системы в другое можно осуществлять многократно.

С другой стороны, исследование реологии меловой стабилизированной суспензии при различных температурах показало, что при повышении температуры пластическая вязкость монотонно уменьшается, в то время как в области температур 60–65°C наблюдается значительное увеличение предельного напряжения сдвига. Потеря устойчивости водных дисперсий в этой области температур связывается авторами [18] с разрушением граничных гидратных слоев воды за счет увеличения

интенсивности теплового движения молекул воды и резким снижением роли адсорбционно-сольватного фактора устойчивости.

Таким образом, механизм пластифицирующего действия исследованных СП заключается, по нашему мнению, в следующем. Молекулы СП адсорбируются на поверхности частиц, образуя мономолекулярный слой. Адсорбция СП на поверхности частиц обеспечивается дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец СП и поверхностью частиц. При этом, поскольку СП являются анионоактивными веществами, заряд поверхности частиц становится более отрицательным, что приводит к увеличению сил отталкивания. Этому же способствует формирование гидратных слоев вокруг частиц вследствие наличия гидрофильных групп в молекулах СП. В результате силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, что приводит к снижению энергии коагуляционного контакта до величин, сравнимых с энергией теплового движения. При этом наблюдается переход к полной агрегативной устойчивости системы, пептизации агрегатов до первичных частиц, изменению реологического характера течения суспензии с бингамовского (предел текучести больше нуля) на ньютоновский (предел текучести равен нулю). Эффективность СП во многом определяется природой гидрофильных групп, при этом наиболее эффективными являются гидроксильные группы. Как показали наши исследования, при адсорбции СП нельзя пренебрегать взаимодействием «адсорбат-адсорбат» на поверхности дисперсной фазы. Учет этого явления и правильный подбор индивидуальных компонентов позволяет получать ПФМ, обладающие ярко выраженным эффектом синергизма.

На основании проведенных экспериментальных исследований и анализа литературных данных можно сформулировать следующие положения о необходимых качествах СП:

1. Адсорбция СП осуществляется за счет дисперсионных сил притяжения. Для локализации молекул СП на поверхности частицы необходимо, чтобы молекула СП содержала систему связанных ароматических колец или сопряженных двойных связей.

2. Адсорбированные молекулы СП должны гидрофилизировать поверхность дисперсной фазы, для чего должны содержать по всей длине гидрофильные группы.

3. Пластифицирующая активность СП определяется поверхностной активностью на границе твердое тело-раствор и посадочной площадкой молекулы СП.

4. Молекулы СП должны создавать на поверхности частиц одноименный заряд, при этом электрокинетический потенциал модифицированных частиц должен быть не менее 30 мВ.

Данная статья является попыткой обобщения и систематизации известных разработок в области модифицирования бетонных смесей и бетонов. Изложены результаты исследований природы гидрофильных групп СП на их пластифицирующую активность. Теоретическими предпосылками исследований СП в технологии бетона являются основные положения теории синергизма композиций поверхностно-активных веществ, согласно которой вещества ПАВ, а следовательно, и свойства бетонных смесей и бетонов можно регулировать не только путем изменения химического строения, но и путем качественного и количественного сочетаний активных добавок органических полярных веществ различной молекулярной массы. Приведены экспериментальные данные, позволяющие сформулировать следующие положения:

- исследование влияния природы гидрофильных групп СП на его пластифицирующие свойства показало, что по сравнению с сульфогруппами гидроксильные группы за счет меньшей молекулярной массы и большей гидрофильности увеличивают пластифицирующую активность СП;

- ПФМ и СП СБ-3 в отличие от СП С-3, обладают некоторой поверхностной активностью на границе раствор-воздух, вследствие чего за счет увеличения воздухоовлечения на 0,5÷1,5% дополнительно увеличивают морозостойкость бетона как для литых, так и для равноподвижных составов, не оказывая при этом отрицательного воздействия на прочность бетона;

- показано, что при определенном соотношении СП с сульфо- и гидроксильными группами в ПФМ проявляется эффект синергизма, обусловленный аттракционным взаимодействием молекул на поверхности частиц. Разработаны ПФМ СБ-3+С-3 («Ренапласт») и СБ-3+ЛСТ, обладающие повышенной пластифицирующей активностью;

- показано, что увеличение агрегативной устойчивости минеральных суспензий и их переход в жидкообразное состояние при оптимальных дозировках СП обусловлено совместным действием электростатического и адсорбционно-сольтватного факторов;

Выводы. 1. Исследования показали, что СП обладают поверхностной активностью на границе твердое тело-раствор, снижая поверхностное натяжение $\sigma_{т-ж}$. В то же время поверхностное натяжение на границе раствор-воздух может оставаться постоянным или несколько уменьшаться в зависимости от химического строения СП.

2. Адсорбция СП на дисперсной фазе суспензии обусловлена дисперсионными силами и, независимо от природы гидрофильных групп, носит мономолекулярный характер. Емкость монослоя и соответствующая ей равновесная концентрация СП зависят от природы гидрофильных групп и имеют наименьшие значения для гидроксильных групп.

3. При совместной адсорбции СП с разными гидрофильными группами вследствие взаимодействия «адсорбат-адсорбат» на поверхности частиц при определенных соотношениях индивидуальных компонентов проявляется эффект синергизма.

4. Адсорбция СП на частицах дисперсной фазы приводит к увеличению агрегативной устойчивости суспензии, которая становится предельно возможной после образования адсорбционного мономолекулярного слоя. Вследствие этого происходит пептизация агрегатов до первичных частиц и выделяется иммобилизованная вода.

5. При оптимальных дозировках СП предельное напряжение сдвига суспензии становится равным практически нулю, что обусловлено уменьшением энергии индивидуального контакта до энергии теплового движения. Пластическая вязкость суспензии уменьшается до некоторого значения, что связано с выделением иммобилизованной воды.

6. Показано, что увеличение агрегативной устойчивости и переход суспензии из структурированного в жидкообразное состояние при оптимальных дозировках СП обусловлено совместным действием электростатического и адсорбционно-соляватного факторов.

**Статья подготовлена в рамках базовой части государственного задания №1478 Минобрнауки России в сфере научной деятельности «Пептизация и регулирование реологических свойств концентрированных минеральных суспензий с модификаторами дисперсных частиц».*

Список литературы:

- 1 Косухин М.М., Косухин А.М., Бабин А.А., Шаповалов Н.А. Модифицированные минеральные композиции для укрепления оснований автомобильных дорог // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2009. №4. С. 25-27.
- 2 Baalbaki M. and Aitcin P.C. Superplasticizer // Cement Air-Entraining Agent Compatibility ACI Special Publication. 1994. 148 (September). S. 47-62.
- 3 Shapovalov N.A., Lomachenko V.A. and Latypova M.M. Plasticizing additives synthesized from by-products (bottoms) in the production of resorcinol // Наука – производству. 2001. 3: 20.

- 4 Косухин, М.М., Косухин А.М., Шаповалов Н.А. Композиционное вяжущее для высокоморозостойких дорожных бетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. №1. С. 51-53.
- 5 Pivinskii, Yu.E., Yu.N. Ermak, A.V. Cherevatova and Shapovalov N.A, 2003. The effect of thinning agents on rheological and technological properties of the bauxite hcbs system. *Refractories and Industrial Ceramics*, 44 (3): 169-174.
- 6 Shapovalov, N.A., A.A. Slyusar' and O.A. Slyusar', 2006. The effect of oligomeric electrolytes on the aggregative stability and rheological properties of aqueous mineral suspensions. *Colloid Journal*, 68 (3): 350-356.
- 7 Shapovalov, N.A., A.A. Slyusar, V.A. Poluektova and O.A. Slyusar, 2005. Dilution of ceramic slip using complex additives. *Glass and Ceramics*, 62. (7-8): 253-254.
- 8 Samir Bouharoun, Yannick Vanhove, Chafika Djelal, Pascale De Caro, Isabelle Dubois, 2012. Interactions between Superplasticizer and Release Agents at the Concrete. Formwork Interface. *Materials Sciences and Applications*, 3: 384-389.
- 9 Косухин М.М., Шаповалов Н.А. Теоретические аспекты механизма действия суперпластификаторов // Бетон и железобетон. №3. С. 25-27.
- 10 Косухин М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами. Белгород: Изд-во БГТУ, 2005. 194 с.
- 11 Заславский И.И. Основы теории крашения и ионогенными красителями. М.: «Легпромбытиздат», 1989. 144 с.
- 12 Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.-Л. 1947. 552 с.
- 13 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. 348 с.
- 14 Daimon, M. and D. Roi, 1979. Reological properties cement mixes. II. zeto-potential 'and preliminary viscosity studies // *Cement and Conerete Res*, 1: 103-109.
- 15 Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. 216 с.
- 16 Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986. 487 с.
- 17 Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: «Химия», 1971. 192 с.
- 18 О седиментационной устойчивости дисперсий графита в водных растворах капролактама / А.С. Гродский, Ю.Г. Фролов, В.М. Ревезенский, Л.В. Алексеева и др. // *Коллоидн. журнал*. 1983. Т. 45 (3). С. 549-552.

РЕГУЛИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ТОНКОМОЛОТЫХ ЦЕМЕНТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МОДИФИКАТОРОМ СБ-7*

**Косухин А.М., аспирант,
Богачева М.А., магистрант,
Чайкина Е.Е., аспирант**

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Снижение энергоемкости производства строительных материалов в условиях развивающегося энергетического кризиса, и в частности, наиболее энергоемкого производства цемента, в настоящее время остро стоит проблема снижения их себестоимости. Одним из путей решения поставленной задачи является повышение активности рядовых цементов и снижение части клинкерной составляющей путем их механохимической обработки в присутствии высокоэффективных полифункциональных модификаторов (ПФМ).

В этой связи актуальной является проблема разработки эффективных дешевых ПФМ, изучение механизма их действия и изучение их влияния на физико-механические и эксплуатационно-технологические свойства цементосодержащих композитов. Вопросами разработки различных модификаторов на протяжении длительного периода занимаются многочисленные исследователи и научные школы [1, 2, 3]. Разработаны целые классы ПФМ различного назначения [4, 5]. В ходе проведения испытаний были изучены коллоидно-химические свойства нового ПФМ, синтезированного на основе отходов химического производства – легкой пиролизной смолы и проведены сравнительные испытания с известными отечественными и зарубежными аналогами. Показано, что разработанный ПФМ обладает полифункциональным действием и его применение позволяет значительно сократить расход портландцементного клинкера путем замены минеральными добавками.

Наличие резко выраженного силового поля поверхности раздела фаз может вызывать изменение состава приповерхностного слоя: различные вещества, в зависимости от их природы, могут концентрироваться вблизи поверхности или, наоборот, уходить в объем фаз. Это явление, называемое адсорбцией, приводит к изменению свойств поверхности раздела, в частности поверхностного натяжения. В дисперсных системах с жидкой дисперсионной средой адсорбционные слои на поверхности частиц дисперсной фазы могут существенно изменять условия их

взаимодействия и тем самым свойства системы в целом, включая устойчивость. Адсорбционные процессы понижают поверхностную энергию Гиббса системы, поэтому протекают самопроизвольно и приводят к накоплению растворенных веществ на границе раздела фаз. Очевидно, чем сильнее развита поверхность раздела фаз (высокая степень измельчения или пористости вещества), тем больше свойства системы в целом зависят от ее поверхностных свойств.

Оптимальное количество вводимого ПФМ, и таким образом, его эффективность во многом определяется адсорбцией на поверхности цементных частиц и частиц ММС – отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, используемых в качестве минеральной добавки при получении тонкомолотых цементов (ТМЦ). С этой целью были исследованы адсорбционные процессы на поверхности частиц различных ТМЦ в присутствии ПФМ СБ-7.

Полученные данные показали, что изотермы адсорбции во всех случаях носят мономолекулярный характер. При малых равновесных концентрациях наблюдается почти полное извлечение адсорбата из раствора, при дальнейшем увеличении концентрации кривые выходят на насыщение и адсорбция достигает своего максимального значения. При этом следует отметить некоторые особенности: при переходе от бездобавочных вяжущих к вяжущим с микронаполнителем величина максимальной адсорбции несколько снижается. Это связано с более низкой адсорбционной способностью отходов ММС железистых кварцитов и шлака по сравнению с клинкерными минералами. В целом, адсорбция увеличивается по направлению отходы ММС → шлак → клинкер.

При расчете дозировки добавки, необходимой для образования мономолекулярного слоя, нужно учитывать максимальную адсорбцию и соответствующую ей равновесную концентрацию. Расчет производили по формуле:

$$C_m = \frac{(\Gamma_{max} \cdot m \cdot S_{уд} + C_p \cdot V_p) \cdot 100}{m}$$

где C_m – процент от дисперсной фазы – дозировка добавки, необходимая для образования монослоя; C_p , г/л – равновесная концентрация добавки при образовании монослоя; Γ_{max} , г/м² – максимальная адсорбция добавки; m , г – масса дисперсной фазы; $S_{уд}$, м²/г – удельная поверхность дисперсной фазы; V_p , л – объем раствора.

Для определения констант адсорбции воспользовались уравнением Ленгмюра.

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kC}{1+kC},$$

где k – константа адсорбции, характеризующая сродство адсорбата к поверхности адсорбента.

Полученные значения приведены в табл. 1.

Как видно из этих данных, наблюдается удовлетворительное совпадение между дозировкой, рассчитанной по данным адсорбции и оптимальной дозировкой по данным реологии.

Таблица 1 – Адсорбционные параметры мономолекулярного слоя

Дисперсная фаза	S _{уд.} , м ² /кг	δ, нм	Γ _{max} ·10 ⁷ кг/м ²	См, % от массы дисперсной фазы		К _{ад.}
				расчет (аде)	эксп. (реол)	
ЦЕМ II/A-Ш 32,5Н	355	0,68	6,21	0,242	0,2	6,92
ТМЦ-80 (шлак)	570	0,75	6,52	0,391	0,35	7,25
ТМЦ-45 (шлак+ММС)	573	0,74	5,97	0,364	0,35	7,57
ЦЕМ I 42,5Н	356	0,69	6,74	0,318	0,3	6,87
ТМЦ-100	517	0,74	6,93	0,372	0,35	7,63
ТМЦ-55 (ММС)	526	0,73	6,15	0,380	0,35	7,71

Как будет показано далее, величины максимальной адсорбции близки к оптимальным дозировкам для соответствующих цементов, полученным методом миниконуса для максимальной подвижности цементного теста и по данным седиментационного анализа для минимального размера цементных частиц. Это свидетельствует о том, что достижение предельной агрегативной устойчивости и максимальной подвижности цементного теста происходит при завершении мономолекулярного адсорбционного слоя. При дальнейшем увеличении концентрации СБ-7 параметры адсорбционного слоя не изменяются, вследствие чего не изменяются и реотехнологические свойства цементного теста, а происходит только увеличение концентрации СБ-7 в растворе.

Изучение влияния СБ-7 на электрокинетический потенциал частиц вяжущих показало, что молекулы СБ-7 в растворе диссоциируют на олигомерные анионы и катионы натрия, т.е. являются анионоактивными поверхностно-активными добавками. Адсорбция анионоактивного СБ-7 на поверхности адсорбата должна приводить к увеличению одноименного заряда на поверхности частиц и смещению электрокинетического или ζ – потенциала в отрицательную область [6].

Экспериментально заряд поверхности оценивали по изменению электрокинетического потенциала ζ , измеренному методом потенциала протекания при различных концентрациях СБ-7 (рис. 1).

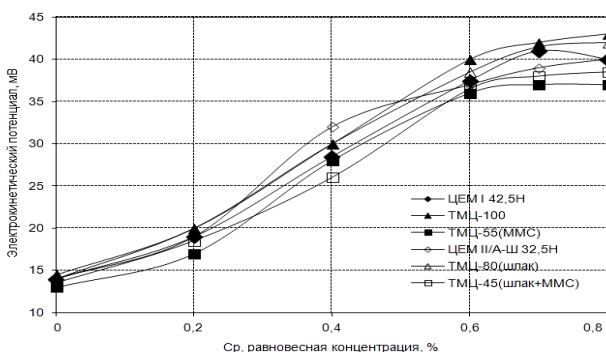


Рисунок 1 – Зависимость электрокинетического потенциала от дозировки СБ-7 на частицах вяжущих

Как видно из приведенного графика, влияние СБ-7 на электрокинетический потенциал вяжущих показало, что поверхность немодифицированного вяжущего имеет незначительный избыточный отрицательный заряд, о чем свидетельствует небольшое отрицательное значение ξ -потенциала. Увеличение же дозировок модификатора приводит к изменению абсолютных значений ζ -потенциала в отрицательной области от: $-13...-14,5$ мВ до $-36,5...-41,5$ мВ, что объясняется наличием анионоактивных групп в молекуле СБ-7, олигомерные молекулы которого адсорбируются на поверхности дисперсной фазы. Ход кривых зависимостей ξ -потенциала от дозировки СБ-7 аналогичен ходу изотерм адсорбции добавки (рис. 1), а выход ξ -потенциала на минимальное значение соответствует завершению мономолекулярного слоя.

Следует отметить, что увеличение содержания отходов ММС при переходе от ТМЦ-80 к ТМЦ-45 и от ТМЦ-100 к ТМЦ-55 приводит к меньшему сдвигу ζ -потенциала в отрицательную область. Это обусловлено, по-видимому, повышенным содержанием оксидов железа в отходах ММС, которые обладают избыточным положительным зарядом.

Возрастание одноименного заряда поверхности приводит к увеличению сил отталкивания и уменьшению энергии коагуляционного контакта между частицами. Одновременно с гидрофилизацией поверхности частиц за счет наличия в молекуле СБ-7 гидрофильных

оксигрупп это приводит к увеличению агрегативной устойчивости системы и возрастанию ее подвижности.

Исследование механических свойств твердых тел и жидкостей, то есть их способности сопротивляться деформации и разрушению под действием приложенной извне механической нагрузки, показывает, что существует общность законов, описывающих механическое поведение тел различной природы. Можно выделить несколько простейших, вместе с тем основных, видов механического поведения и, комбинируя их, приближенно описать более сложные механические свойства реальных тел. Так, изучение реологических параметров концентрированных исходных суспензий ТМЦ показало, что они являются типичными вязкопластичными телами. Их течение наиболее точно описывается уравнением Оствальда:

$$\tau = \eta_{nl} * \dot{\gamma}^n$$

В области средних дозировок СБ-7 наблюдается значительное увеличение линейной части кривых и ее течение описывается уравнением Бингама–Шведова:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{nl} \cdot \dot{\gamma}$$

где τ – касательное напряжение сдвига, Па; τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, Па·с; $\dot{\gamma}$ – градиент скорости сдвига, c^{-1} .

При дальнейшем увеличении дозировок течение из вязкопластичного переходит в жидкообразное и реологические кривые описываются уравнением Ньютона:

$$\tau = \eta_{nl} * \dot{\gamma}$$

На рис. 2 представлены зависимости касательного напряжения сдвига от градиента скорости сдвига с различными концентрациями СБ-7 и наглядно подтверждены вышеприведенными формулами.

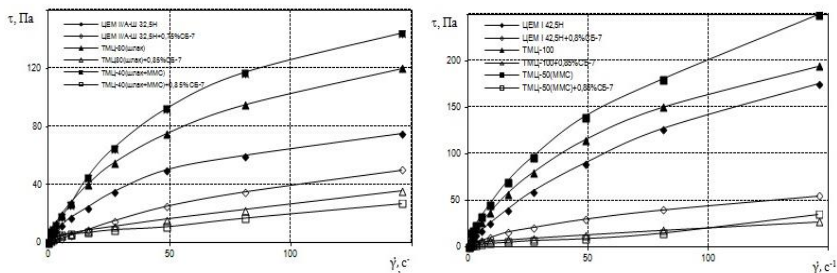


Рисунок 2 – Зависимости касательного напряжения сдвига от градиента

скорости сдвига с различными концентрациями СБ-7 для порландцемента ЦЕМ II/A-Ш 32,5Н, ЦЕМ I 42,5Н и вяжущих на их основе

Изучение реологии цементных паст с помощью метода миниконуса позволяет наглядно представить влияние концентрации СБ-7 на расплыв смеси. В то же время изучение подвижности смеси с помощью современных реологических методов позволяет получить более полную информацию.

Так, величина предельного напряжения сдвига τ_0 определяет способность системы растекаться под действием собственной силы тяжести, т.е. в принципе дает ту же информацию, что и расплыв конуса. Кроме этого, метод ротационной вискозиметрии позволяет определить подвижность системы при внешних механических воздействиях, превышающих величину предельного напряжения сдвига, что обычно и реализуется в бетонных смесителях. Таким образом, снижение величины пластической вязкости приведет к уменьшению нагрузки на электродвигатель бетонного смесителя.

Из реологических кривых определяли предельное напряжение сдвига τ_0 и пластическую вязкость $\eta_{пл}$, зависимости которых от дозировки СБ-7 показаны на рис. 3. При увеличении концентрации СБ-7 τ_0 сначала резко уменьшается, затем темп его снижения замедляется и при достижении оптимальной дозировки предельное напряжение сдвига стремится к нулю. Пластическая вязкость также вначале резко снижается, но затем достигает определенного минимального значения, причем выход на минимум соответствует концентрации СБ-7, при котором τ_0 становится минимальным.

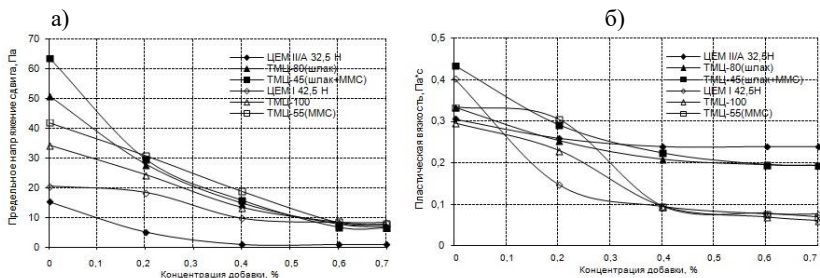


Рисунок 4 – Зависимость предельного напряжения сдвига (а) и пластической вязкости (б) суспензий на различных видах вяжущих от концентрации ПФМ СБ-7

В табл. 2 представлены зависимости τ_0 и $\eta_{пл}$ от концентрации СБ-7.

Величина предельного напряжения сдвига концентрированной суспензии обуславливается прочностью P индивидуальных контактов между частицами и их числом α на единицу поверхности, где величина α определяется размером частиц и плотностью упаковки и при введении добавок изменяется только в небольших пределах за счет протекания процессов пептизации или коагуляции. Отсюда следует, что уменьшение предельного напряжения сдвига до минимума при оптимальных дозировках добавок обусловлено падением прочности индивидуального контакта до значений, сравнимых с энергией теплового движения [7,8].

Таблица 2 – Реологические характеристики суспензий

Вид цемента	Концентрация СБ-7, %	τ_0 , Па	$\eta_{пл}$, Па·с
ЦЕМ II/A-Ш 32,5Н	0	15,5	0,306
	0,2	1,25	0,240
ТМЦ-80(шлак)	0	51	0,335
	0,35	7	0,195
ТМЦ-45(шлак+ММС)	0	63,75	0,435
	0,35	6,75	0,195
ЦЕМ I 42,5Н	0	20,6	0,404
	0,3	8,7	0,078
ТМЦ-100	0	34,4	0,296
	0,35	7,5	0,061
ТМЦ-55(ММС)	0	42,0	0,335
	0,35	8,0	0,069

Уменьшение пластической вязкости связано в первую очередь с высвобождением иммобилизованной воды и увеличением, в связи с этим, относительного содержания дисперсионной среды. Увеличение толщины водных прослоек между частицами приводит к уменьшению трения между движущимися слоями и падению пластической вязкости.

Из данных таблицы видно, что оптимальные дозировки СБ-7 возрастают при увеличении удельных поверхностей вяжущих. Одинаковые оптимальные дозировки СБ-7 для ТМЦ-80 и ТМЦ-45 и ТМЦ-100 и ТМЦ-55 обусловлено тем, что отходы ММС, с одной стороны, увеличивают удельную поверхность за счет лучшей размалываемости, а, с другой стороны, обладают более низкой адсорбционной способностью.

Агрегативную и седиментационную устойчивость цементных суспензий в присутствии ПФМ оценивали по наивероятнейшему радиусу частиц, образующихся в системе цемент – вода.

Седиментационная устойчивость – это устойчивость системы против снижения потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании под действием силы тяжести. Агрегативная устойчивость – это способность системы противостоять процессам, ведущим к уменьшению свободной энергии поверхностей раздела частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Таким образом, равновесие в процессах коагуляции и пептизации определяется соотношением между энергией коагуляционного контакта U_k и энергией теплового движения частиц. Адсорбция добавок на поверхности частиц изменяет U_k и смещает равновесие коагуляция ↔ пептизация в ту или другую сторону.

Распределение частиц ТМЦ по диаметрам определяли с помощью седиментационного анализа, основанного на регистрации изменения во времени веса осадка дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды. Дифференциальные кривые распределения по диаметрам частиц ТМЦ при различных дозировках СБ-7 показывают, что увеличение дозировки СБ-7 приводит к более узкому распределению частиц по диаметрам и сдвигу максимума распределения в сторону меньших значений. Зависимости наивероятнейшего диаметра частиц вяжущих от дозировки добавок показаны на рис. 4.

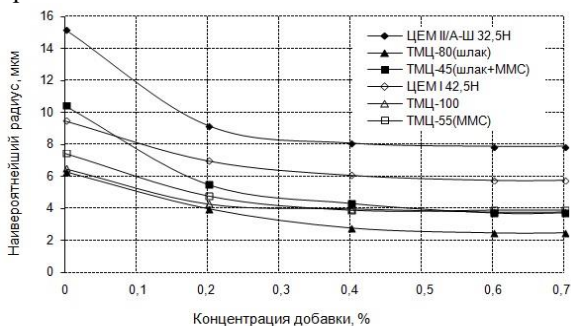


Рисунок 4 – Влияние концентрации СБ-7 на наивероятнейший радиус частиц вяжущих

При увеличении дозировки модификатора наивероятнейший радиус падает, уменьшаясь с 6,3...15,2 мкм до 4...8 мкм соответственно, при этом, наибольшие изменения происходят в области малых дозировок, а затем наблюдается постепенный выход на постоянную величину. Очевидно, что это связано с тем что пропорционально изменению τ_0

изменяется энергия коагуляционного контакта, которая и определяет число первичных частиц, находящихся в агрегате.

Непосредственно значения диаметра частиц определяли с помощью оптической микроскопии, результаты которой показали, что в исходных суспензиях наблюдаются относительно крупные агрегаты, которые при введении ПФМ СБ-7 пептизируют до первичных частиц. При этом размер частиц по данным седиментационного анализа и оптической микроскопии удовлетворительно совпадает.

Процесс пептизации вторичных агрегатов до первичных частиц приводит к тому, что иммобилизованная вода (механически захваченная в пустоты между частицами) высвобождается, приводя к увеличению количества центрифугата, отделяющегося от суспензии после центрифугирования. Таким образом, относительное количество центрифугата достигает максимума при достижении минимального размера частиц. Содержание свободной дисперсионной среды косвенно оценивали по относительному количеству воды, отделяющемуся от суспензии при центрифугировании (рис. 5).

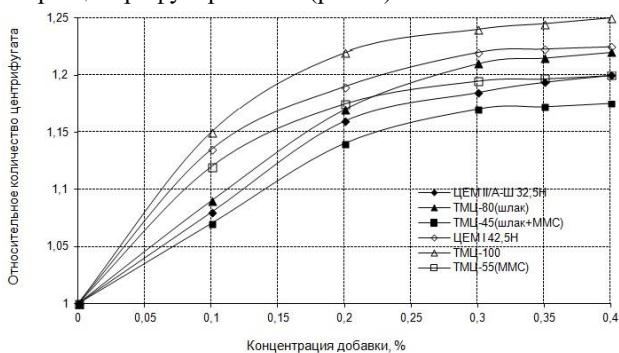


Рисунок 5 – Зависимость относительного количества центрифугата от концентрации СБ-7 в вяжущих

Как видно из рисунка, при увеличении концентрации СБ-7 относительное количество центрифугата сначала возрастает, а затем достигает постоянного значения. Немного больше значения водоотделения наблюдаются для вяжущих на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5Н, что связано, по-видимому, с повышенным содержанием клинкера в вяжущих, по сравнению с соответствующими вяжущими на основе портландцемента ЦЕМ II/A-III 32,5Н Н.

Как уже отмечалось, число частиц в агрегате определяется соотношением между силами притяжения и отталкивания и тем больше,

чем силы притяжения больше сил отталкивания. Для определения числа первичных частиц, участвующих в образовании агрегата, проводили расчет их количества в соответствии с [9].

Результаты расчета по количеству первичных частиц приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Расчет числа первичных частиц в агрегатах

Вид вяжущих	Объем агрегата, мкм ³	Объем первичной частицы, мкм ³	Число первичных частиц на агрегат
<i>ТМЦ-45 (шлак+ММС)</i>	697	29,2	24
<i>ЦЕМ II/A-III 32,5Н</i>	1838	267,9	7
<i>ТМЦ-80(шлак)</i>	131	9,9	14
<i>ТМЦ-55 (ММС)</i>	223	33,5	7
<i>ЦЕМ I 42,5Н</i>	449	113,0	3
<i>ТМЦ-100</i>	145	31,0	5

Таким образом, вследствие увеличения агрегативной устойчивости системы происходит пептизация агрегатов до минимального количества первичных частиц и выделяется иммобилизованная вода.

В ходе проведения испытаний определяли поверхностную активность СБ-7 на границе раствор-воздух.

Поверхностное натяжение на границе раствор-воздух имеет большое значение в технологии бетона при использовании химических добавок, поскольку позволяет косвенным образом оценить степень дополнительного воздухововлечения. Как отмечалось выше, часть добавок, не обладая поверхностной активностью на границе раствор-воздух, не влияют на воздухововлечение в бетонную смесь. Другие добавки в большей или меньшей степени снижают поверхностное натяжение на границе раствор-воздух и обеспечивают дополнительное воздухововлечение. При этом ряд авторов [10] отмечает, что незначительное увеличение воздухововлечения на 1–2 %, не влияя практически на прочность бетона, существенно улучшает его морозостойкость за счет улучшения структуры порового пространства.

Влияние модификатора на поверхностное натяжение на границе раствор-воздух показано на рис. 6. СБ-7 является слабым воздухововлекателем, незначительно снижая поверхностное натяжение с 72 до 52 мДж/м².

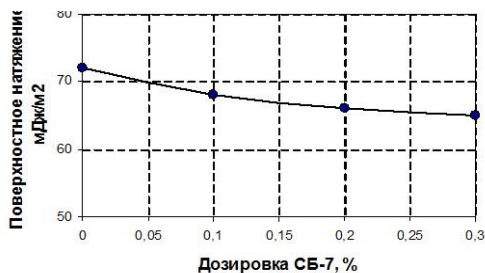


Рисунок 6 – Изотерма поверхностного натяжения на границе раствор-воздух

Уменьшение поверхностного натяжения на границе раствор-воздух является также одной из причин улучшающих смачивание твердых поверхностей жидкостью и знание величин поверхностного натяжения на границе раствор-воздух позволит оценить вклад этого фактора.

Изучение влияния ПФМ СБ-7 на относительное изменение поверхностного натяжения на границе твердое тело-жидкость показало, что величина поверхностного натяжения на границе твердое тело-раствор оказывает существенное влияние на агрегативную устойчивость, реологию и другие свойства дисперсных систем, поскольку ее значение определяет эффективную константу Гамаккера, характеризующую силы межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы.

В настоящее время прямых методов измерения поверхностного натяжения на границе твердое тело-жидкость практически не существует, в связи с чем изменение $\sigma_{т-ж}$ при модифицировании поверхности мела химическими добавками оценивали косвенно по известному уравнению Юнга:

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{m-z} - \sigma_{m-жс}}{\sigma_{жс-z}}$$

Были измерены $\sigma_{ж-г}$ и краевые углы смачивания Θ на поверхности CaCO_3 в области равновесных дозировок, соответствующих заполнению мономолекулярного слоя (табл. 4). В связи с тем, что в ходе опытов поверхностное натяжение на границе твердое тело-газ оставалось постоянным, об изменении $\sigma_{т-ж}$ судили по изменению величины адгезионного напряжения ($\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}$), которую определяли из уравнения Юнга. Характер изменения адгезионного напряжения представлен в табл. 4 и на рис. 7.

Таблица 4 – Влияние дозировки СБ-7 на краевой угол смачивания мела и поверхностное натяжение

C, %	Θ , °	$\cos\Theta$	$\sigma_{T-ж}$, МДж/м ²	$\sigma_{T-Г} - \sigma_{T-ж}$, МДж/м ²
0	46,1	0,693	72,0	49,9
0,05	38,4	0,784	70,0	54,9
0,1	34,6	0,821	68,1	55,9
0,15	34,2	0,827	67,5	55,8

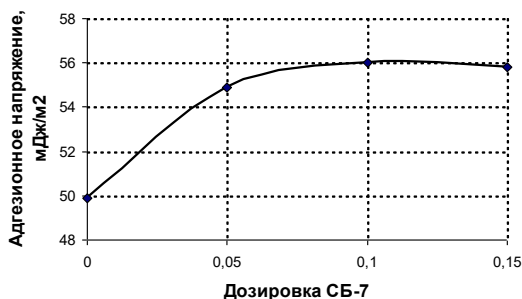


Рисунок 7 – Влияние дозировки СБ-7 на адгезионное натяжение

Как видно из рис. 7, при увеличении концентрации СБ-7 поверхностное натяжение на границе твердое тело-раствор уменьшается, так как увеличение $(\sigma_{T-Г} - \sigma_{T-ж})$ при постоянном значении $\beta_{Г-Г}$ может быть обусловлено только уменьшением $\sigma_{T-ж}$. Это свидетельствует об увеличении гидрофильности поверхности мела при образовании адсорбционного слоя добавки и снижении сил межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы.

Таким образом, механизм пластифицирующего действия исследованного ПФМ заключается, по нашему мнению, в следующем. Молекулы добавки адсорбируются на поверхности частиц, образуя мономолекулярный слой.

Адсорбция ПФМ на поверхности частиц обеспечивается дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец добавки и поверхностью частиц. При этом, поскольку ПФМ является анионоактивным веществом, заряд поверхности частиц становится более отрицательным, что приводит к увеличению сил отталкивания между частицами. Этому же способствует формирование гидратных слоев вокруг частиц вследствие наличия гидрофильных групп в молекулах модификатора. В результате силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, что приводит к снижению энергии коагуляционного контакта до величин, сравнимых с энергией теплового движения. При этом наблюдается переход к полной

агрегативной устойчивости системы, пептизации агрегатов до первичных частиц изменению реологического характера течения суспензии с бингамовского (предел текучести больше нуля) на ньютоновский (предел текучести равен нулю). Эффективность ПФМ во многом определяется природой гидрофильных групп. Как показали наши исследования, при адсорбции ПФМ нельзя пренебрегать взаимодействием «адсорбат-адсорбат» на поверхности дисперсной фазы. Учет этого явления и правильный подбор индивидуальных компонентов позволяет получать полифункциональный модификатор, обладающий ярко выраженным эффектом синергизма [11].

На основании проведенных экспериментальных исследований и анализа литературных данных можно сформулировать следующие положения о необходимых качествах ПФМ:

1. Адсорбция модификатора осуществляется за счет дисперсионных сил притяжения. Для локализации молекул модификатора на поверхности частицы необходимо, чтобы его молекула содержала систему связанных ароматических колец или сопряженных двойных связей.

2. Адсорбированные молекулы модификатора должны гидрофилизировать поверхность дисперсной фазы, для чего должны содержать по всей длине гидрофильные группы.

3. Пластифицирующая активность модификатора определяется поверхностной активностью на границе твердое тело-раствор и посадочной площадью его молекулы.

4. Молекулы модификатора должны создавать на поверхности частиц одноименный заряд, при этом электрокинетический потенциал модифицированных частиц должен быть не менее 30 мВ.

При изучении зависимости распыла диаметра мини-конуса от концентрации СП СБ-7 наблюдается S-образный характер изменения кривых. Это явление отмечено в ряде работ других авторов при определении влияния пластифицирующих добавок на распыл стандартного конуса цементно-песчаного раствора, осадки конуса бетонной смеси, но объяснения не получило [12].

При сравнении зависимостей изменения предельного напряжения сдвига и распыла мини-конуса было установлено, что значительное изменение τ_0 наблюдается в области малых дозировок, в то время как распыл мини-конуса в этой области концентрации изменяется незначительно.

Для объяснения этого различия рассмотрена взаимосвязь между величиной распыла мини-конуса и предельным напряжением сдвига

цементной суспензии. После достижения равновесия сила тяжести уравнивается силой взаимодействия между частицами суспензии, которая выражается через напряжение сдвига уравнением:

$$M \cdot g / S - K / \Pi = \alpha \cdot \tau_0,$$

где m – масса суспензии, кг; S – площадь распыла, м²; Π – периметр распыла, м; K – величина, характеризующая «эффективное» поверхностное натяжение суспензии, Н/м; α – коэффициент случайной упаковки, равный 4; τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па.

Как видно из уравнения, между распылом мини-конуса d ($d^2 \sim S$, $d \sim \Pi$) и предельным напряжением сдвига существует обратно пропорциональная зависимость, для которой характерно незначительное изменение d при первоначальном значительном изменении τ_0 . Это объясняет наблюдаемую S-образность кривых зависимости распыла мини-конуса от дозировки добавок. Численное значение константы K , найденное из граничных условий, равно 15. После преобразований получено:

$$d = \sqrt{\frac{105}{2\tau_0} + 8m \cdot g}.$$

На рис. 8 показана расчетная кривая, полученная после подстановки численных значений в уравнение, и экспериментальные значения распыла мини-конуса.

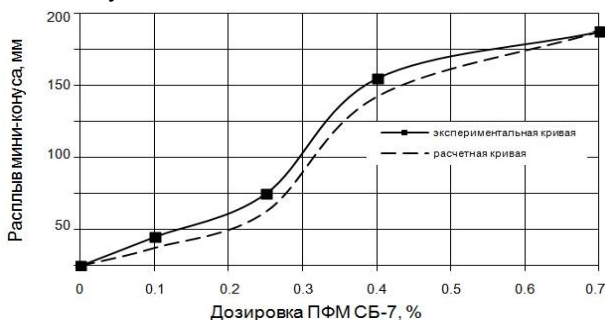


Рисунок 8 – Зависимости распыла мини-конуса от концентрации СБ-7

Как видно из графика, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Адсорбция СБ-7 на цементах носит мономолекулярный характер, при этом при переходе от

бездобавочных вяжущих к вяжущим с микронаполнителем величина максимальной адсорбции несколько снижается. Это связано с более низкой адсорбционной способностью отходов ММС железистых кварцитов и шлака по сравнению с клинкерными минералами. Наблюдается удовлетворительное совпадение между дозировкой, рассчитанной по данным адсорбции и оптимальной дозировкой по данным реологии.

2. Адсорбция СБ-7 на цементных частицах приводит к смещению электрокинетического потенциала в отрицательную область с $-13 \dots -14,5$ мВ до $-36,5 \dots -41,5$ мВ, что объясняется наличием анионоактивных групп в молекуле СБ-3, олигомерные молекулы которого адсорбируются на поверхности дисперсной фазы. При этом, увеличение содержания отходов ММС при переходе от ТМЦ-80 к ТМЦ-45 и от ТМЦ-100 к ТМЦ-55 приводит к меньшему сдвигу ζ -потенциала в отрицательную область. Это обусловлено, по-видимому, повышенным содержанием оксидов железа в отходах ММС, которые обладают избыточным положительным зарядом.

3. При введении оптимальных дозировок СБ-7 в вяжущее подвижность цементного теста значительно возрастает, при этом характер течения изменяется от тиксоотропного до жидкообразного. Это соответствует падению предельного напряжения сдвига до минимального значения и значительному уменьшению пластической вязкости.

4. Агрегативная устойчивость цементных суспензий возрастает с увеличением концентраций СБ-7 и становится предельно возможной после образования адсорбционного мономолекулярного слоя. Это выражается в уменьшении наивероятнейшего диаметра частиц с $13-16$ мкм до $3-5$ мкм.

5. Вследствие увеличения агрегативной устойчивости системы происходит пептизация агрегатов до первичных частиц и выделяется иммобилизованная вода.

** Статья подготовлена в рамках базовой части государственного задания №1478 Минобрнауки России в сфере научной деятельности*

«Пептизация и регулирование реологических свойств концентрированных минеральных суспензий с модификаторами дисперсных частиц».

Список литературы:

1. Косухин М.М., Шаповалов Н.А., Денисова Ю.В. Вибропрессованные бетоны с различными типами пластифицирующих добавок // Известия вузов. Строительство. 2007. № 6. С. 26-29.
2. Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxuphenol Oligomers. / В.А. Полуэктова, Н.А. Шаповалов, М.М. Косухин, А.А. Слюсарь // Advances in Natural and Applied Sciences May 2014. 8(5) Pages: 373-379.
3. Косухин М.М., Косухин А.М., Шаповалов Н.А. Композиционное вяжущее для высокоморозостойких дорожных бетонов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород. 2010. №1. С. 51-53.
4. Полифункциональный суперпластификатор для бетонов на основе отходов производства пирокатехина / В.А. Полуэктова, М.М. Косухин, В.М. Малиновкер, Н.А. Шаповалов // Фундаментальные исследования. 2013. № 1. Ч. 3. С. 718-722.
5. Получение пластификаторов из отходов химического производства / Н.А.Шаповалов, М.М. Латыпова, О.А. Слюсарь, В.А. Ломаченко // Экология и промышленность России. 2000. № 1. С.15-17.
6. Шаповалов Н.А., Златковский В.В. Немец И.И. Электрокинетические и реологические свойства суспензий оксида магния // Стекло и керамика. 1991. №1. С. 16-17.
7. Шаповалов Н.А. Регулирование агрегативной устойчивости минеральных суспензий олигомерными ароматическими электролитами: Автореф. дисс. д-ра техн. наук. М.: Изд-во РХТУ им Д.И. Менделеева. 1999. 32 с.
8. Косухин М.М., Шаповалов Н.А. Теоретические аспекты механизма действия суперпластификаторов // Бетон и железобетон. 2006. №3. С. 25-27.
9. Косухин М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами. Монография. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. 194 с.
10. Вовк А.И. Поверхностно-активные свойства полиметиленафталинсульфонатов // Коллоидный журнал. 1998. № 2. Т. 60. С. 182-187.
11. Косухин М.М., Мухачева В.Д., Приходько Е.А. Синергетика процесса самоорганизации структуры высокоморозостойкого бетона на модифицированном вяжущем / Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения: сб. науч. тр. VIII Акад. чтения РААСН // Самара: СГАСУ. 2004. С.286-287.
12. Косухин М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами: дис.... канд. техн. наук. Воронеж. 1995. 173 с.

СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Кудеярова Н.П., канд. техн. наук, проф.,

Загидулина А.С., магистрант,

Кобякова К.В., магистрант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

В зависимости от температуры обжига активность извести значительно изменяется, особенно при наличии в сырье оксидов магния. При высоких температурах и длительном обжиге возможно образование «пережога извести» – образование крупных и плотных кристаллов СаО и МqО, которые медленно взаимодействуют с водой [1,2]. Различие теоретических температур обжига оксидов приводит к большому разбросу размера получаемых кристаллов, что отражается на скорости их гидратации. Так кристаллы «пережога» оксида кальция размером более 12...15 мкм полностью гидратируют за 30...40 минут, в то время как рекристаллизованные кристаллы МqО размером 1...2 мкм полностью гидратируют только при обработке насыщенным паром. Изменение условий гидратации оксидов отражается на свойствах продуктов их гидратации.

Оксид магния в сравнении с гидратацией СаО отличается слабыми гидратационными свойствами, а также низкой химической активностью продуктов гидратации, что объясняет скорость автоклавного твердения на их основе и различия прочностных показателей автоклавного известково-песчаного вяжущего.

В данной работе исследовались гидратационные свойства оксидов кальция и магния, полученные обжигом из химических реактивов начиная с теоретических температур разложения исходных карбонатов и увеличенных на 100, 200 °С и выше. Полнота разложения СаСО₃ и МqСО₃ фиксировалась рентгенофазовым анализом [3]. Оксид магния, полученный при различных температурах, отличается степенью кристаллизации (рис.1). Оксид магния, полученный при 600 °С, отличается аморфной структурой, интенсивность его дифракционного отражения (2,112 Å) низкая, а площадь относительно других температур обжига высокая (табл. 1). Увеличение температуры обжига до 800 и 1000 °С повышает степень кристаллизации оксида – интенсивность пика на рентгенограмме значительно увеличивается.

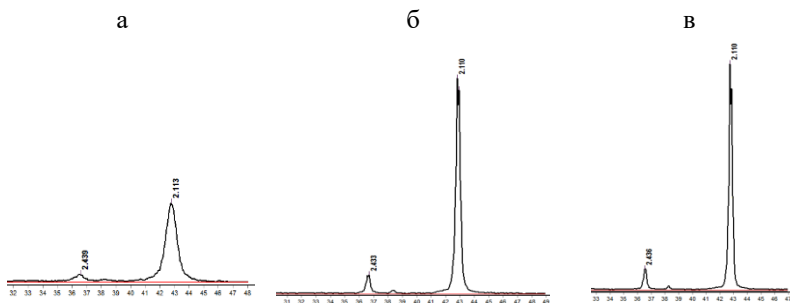


Рисунок 1 – Рентгенограмма MgO (а - $t_{обж} MgO = 600$ °C; б - $t_{обж} MgO = 800$ °C; в - $t_{обж} MgO = 1000$ °C)

Таблица 1 – Изменение дифракционного отражения основных пиков оксида магния по рентгенофазовому анализу

Температура обжига MgO , °C	Межплоскостное расстояние d , Å	Площадь S	Интенсивность I , имп/сек
600 °C MgO	2,112	3638,849	4320
	2,439	298,797	403
800 °C MgO	2,110	3124,668	12085
	2,439	3108,368	11448
1000 °C MgO	2,110	4366,154	15915
	2,439	404,438	1469

Структурные изменения оксида магния отражаются на скорости его гидратации и свойствах получаемых продуктов. Продукты обжига подвергались гидратации в течение двух часов с водо-твердым отношением равным 1,5. Полученные гидроксиды магния отличаются по дисперсности – наиболее дисперсный продукт получен из MgO высокотемпературного обжига и менее дисперсный из аморфного MgO (метод лазерной гранулометрии). При гидратации аморфного MgO , вероятно, проходит агрегация частиц, что сказывается на получении большего количества крупных частиц размером > 1086 , мкм. Температурное напряжение в крупных хорошо закристаллизованных зернах MgO способствует большому разрушению частиц и увеличению частиц размером от 10,51 до 1086,4 мкм - до 65 % и выше (рис.2).

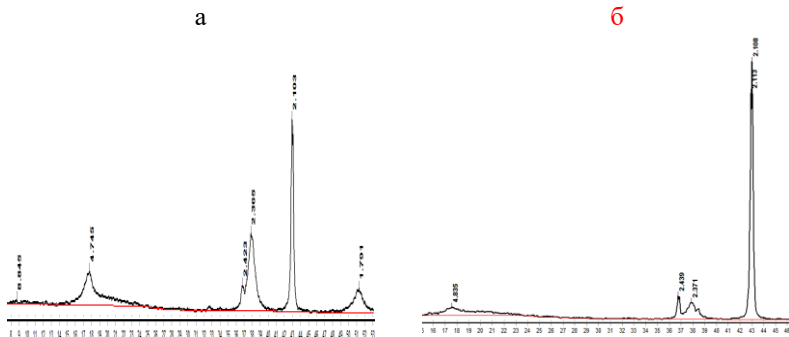


Рисунок 2 – Рентгенограммы $Mg(OH)_2$ (а- $t_{обж}$ $MgO = 800$ °C; б- $t_{обж}$ $MgO = 1000$ °C)

Повторный обжиг оксида магния при 1200 °C способствует уплотнению частиц MgO , полученных при температурах 600 и 800 °C, доля частиц размером более 1086,4 мкм резко снижается, а для MgO первоначально обожженного при 1000 °C – увеличивается почти в два раза. Интенсификация процесса гидратации оксида магния добавкой $CaSO_4$ (5 масс.%) во всех приведенных примерах способствует получению более мелких частиц гидроксида магния. Разброс фракционного состава гидроксида магния сужается, большая доля частиц представлена размером от 10,5 до 1086 мкм. Частицы размером более 1086 мкм почти отсутствуют. Наиболее мелкие частицы $Mg(OH)_2$ получены на примере MgO , первоначально обожженного при 1000 °C с последующим повторным обжигом (табл.2).

Таблица 2 – Гранулометрический состав гидроксида магния, полученного из оксида магния повторного обжига при 1200 °C с добавкой 5 % $CaSO_4$

Температура обжига MgO , °C	Количество частиц определенного размера (мкм), %					
	0,1-0,5	0,5-1,03	1,03-10,51	10,51-106,9	106,9-1086,4	>1086,4
600	0,12	5,6	2,28	46,51	45,49	-
800	0,84	5,23	5,69	30,17	57,16	0,91
1000	1,94	9,66	11,27	60,13	16,4	-

Процессы обжига и гидратации оксида кальция отличаются с приведенными результатами по оксиду магния как температурными характеристиками, так и дисперсностью продуктов гидратации. Основной особенностью является высокая химическая активность CaO, что приводит к повышенной скорости гидратации и получению более дисперсных продуктов гидратации. Так, если максимальный размер частиц гидроксида магния, определенный методом лазерной гранулометрии, составлял 1086,4 мкм и более, то гидроксид кальция - 27,9 мкм (рис.3).

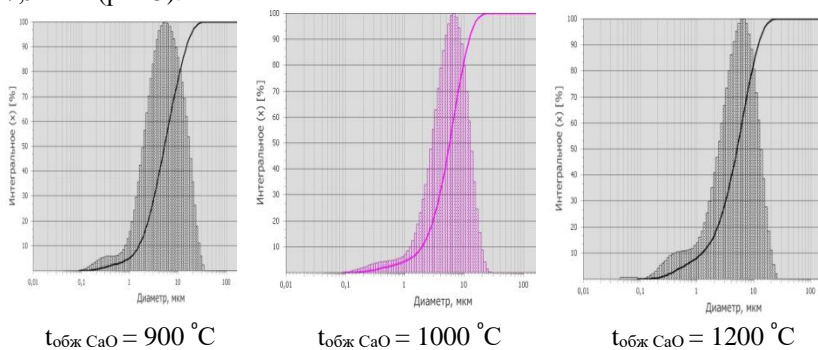


Рисунок 3 Распределение частиц гидроксида кальция при изменении температуры обжига CaO

Увеличение температуры обжига оксида кальция от 900 до 1200 °C приводит к разрушению крупных частиц и увеличению наиболее мелких частиц размером до 1 мкм. Максимальное значение (более 70 %) для Ca(OH)₂ имеют частицы размером от 1 до 10,51 мкм (табл.3).

Таблица 3 – Распределение частиц гидроксида кальция в зависимости от температуры обжига CaO

Температура обжига CaO, °C	Количество частиц определенного размера (мкм), %			
	0,1 – 0,5	0,5 – 1,03	1,03 – 10,51	10,51 – 27,9
900	2,59	2,89	73,72	20,79
1000	2,26	2,31	80,03	15,39
1200	4,15	4,35	77,15	14,32

Следует отметить также и различия в экзотермии процесса гидратации исследуемых оксидов, которая для MgO в два раза меньше и составляет 36,8 кДж/моль MgO. Растворимость гидроксида магния при комнатной температуре почти в сто раз ниже растворимости Ca(OH)₂ при тех же условиях (0,0098 в сравнении с 1,2 г/л для Ca(OH)₂). С повышением температуры растворимость обоих оксидов уменьшается и при температуре автоклавной обработки Mg(OH)₂ полностью не растворяется. Все эти сравнительные особенности гидратации оксидов кальция и магния изменяют процесс автоклавного твердения вяжущего на их основе.

Прочностные показатели автоклавного вяжущего на основе полученных продуктов гидратации значительно отличаются. Прочность магниезально-песчаного вяжущего при изменении условий обжига оксида магния (от 600 до 1000 °С) снижается от 20 до 12,5 МПа, для кальциево-песчаного вяжущего при равном режиме автоклавного твердения с изменением исходных температур обжига изменяется незначительно и лежит в области 65 – 70 МПа. Причиной более низкой прочности вяжущего на основе гидроксидов магния является низкая химическая активность гидроксида и наличие частиц большего размера с увеличением температуры обжига MgO. Приведенные различия в дисперсности гидроксидов кальция и магния и прочности вяжущего на их основе следует учитывать в технологическом процессе автоклавных материалов на основе извести с повышенным содержанием оксида магния. Одним из вариантов ускорения процесса гидратации оксида магния является введение в состав вяжущего добавки сернистого кальция.

Список литературы:

- 1 Кудеярова Н.П. Вяжущие для строительных автоклавных материалов: учеб. пособие / Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2006. 142 с.
- 2 Кудеярова Н.П., Бушуева Н.П. Дисперсность продуктов гашения извести как важный фактор ускорения твердения смешанного вяжущего и повышения его прочности // «Вестник» БГТУ им. В.Г. Шухова, № 4, 2013. С.153-155.
- 3 Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико – химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие. М.: Высш. школа, 1981. 335 с.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И АКУСТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Кузнецов В.А., д-р техн. наук

Генеральный директор научно
экспериментальной лаборатории «Аэтомикс»

Шершнев Ю.М.

Генеральный директор НПП
«Наукоемкие технологии»

История отечественной промышленности строительных материалов знает немало случаев, когда перспективные технологии, созданные одновременно с аналогичными западными изобретениями или раньше их, не получили должного развития. Хрестоматийным примером является практически одновременное получение в 19 веке в России и Англии, нового вяжущего, которое называется портландцементом, где пальма первенства отдана Англии.

Нечто подобное произошло и с пеностеклом и еще со многими строительными материалами, где советская, а затем и российская наука отдала приоритет западным технологиям, так как всегда умела изобрести и создать теоретическую основу, но не умела внедрять в промышленное производство в угоду западным технологиям. На рынке отечественных строительных материалов, произошло засилье западных технологий, которые насильно экспортированы в экономику России.

Почти все заводы строительной индустрии работают под брендами западных компаний, хотя их заводы работают на территории РФ, все технологические приемы производства они используют свои. Разве российская наука уже не способна внести свой вклад в развитие новых строительных материалов? Или все российские ученые перебрались на запад?

Прошедшая Международная научно-практическая конференция «Наукоемкие технологии и инновации» в октябре 2016 года в городе Белгороде на территории БГТУ им. В. Г. Шухова, показала, что есть российские научные разработки, которые не только идут вровень с западными, но и на порядок их опережают. Одно из перспективных направлений модернизации экономики России – энергоресурсосбережение.

Разработка новых теплоизоляционных и акустических материалов и изделий, является основополагающим принципом работы НПП

«Научные технологии» при Строительном институте совместно с НЭЛ «Аэромикс» в г. Орел.

Работы, проведенные по рациональному комплексному использованию минеральных природных ресурсов, вовлечению в производство техногенных отходов и вторичных ресурсов различных отраслей промышленности для производства строительных материалов, позволило существенно снизить нагрузку на окружающую среду и уменьшить себестоимость продукции.

Научные работы, связанные с выпуском эффективных строительных материалов, производство которых опирается на ресурсосберегающую, высокоэкологичную технологию из доступных природных сырьевых материалов, без потери качества и роста себестоимости продукции, являются актуальными для наших разработок с экономической и научной точек зрения. Нами были проведены работы по исследованию перлита и производных на его основе.



Рисунок 1 – стеклоперлит

Использование данного материала при температуре от $-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с гарантией отсутствия фитильного эффекта с основными свойствами:

- $V_v - 230-280\text{ кг/м}^3$
- устойчивость к воздействию кислот
- высокая прочность на сжатие, от $0,7-1,7\text{ МПа}$
- стабильность размеров, простота обработки
- негорючесть
- паропроницаемость
- стойкость к воздействию грызунов
- водонепроницаемость
- шумопоглощение до 51 Дцб

По данной технологии получен гранулят стеклоперлита для сухих строительных смесей (величина гранулы от 0,5 до 1 мм) $V_B - 230-280 \text{ кг/м}^3$



Рисунок 2 – термоперлит

Вторым, заслуживающим внимания направлением по переработке вспученного перлита - весьма ценного полуфабриката для изготовления эффективных теплоизоляционных изделий является создание дешевых связующих веществ, позволяющих омоноличивать зерна вспученного перлитового песка.

Перспективность технологических решений в этом направлении можно констатировать в разработке изделий, основу которых, составляют многотоннажные отходы производства целлюлозы сульфитным способом (сульфитный щелок). Основным составляющим этих продуктов являются лингосульфоновые кислоты и их растворимые соли.

Выбор лингосульфоновых кислот и их растворимых солей в качестве основы для связующего и есть второй способ получения теплоизоляционных изделий, которые применили в этой работе.

Лингосульфонаты в виде сульфит-целлюлозного экстракта были применены нами в качестве связующего, где используются их клеящиеся свойства.

Изделие термоперлита характеризуются следующими показателями:

- Средняя плотность $200,250,300 \text{ кг/м}^3$
- Прочность при сжатии $0,45;0,5;0,7 \text{ МПа}$
- Прочность при изгибе $0,25;0,35;0,45 \text{ МПа}$
- Теплопроводность при $t 25^\circ \text{C}$ $0,055; 0,062; 0,07 \text{ Вт/м.}^\circ \text{C}$
- Использование данного материала от -120°C до $+600^\circ \text{C}$

- Негорючесть
- Шумопоглощение до 51ДБ
- Стойкость к воздействию грызунов
- Устойчивость к воздействию кислот
- исключительно высокая адгезия к металлу

СФЕРА ПРИМЕНЕНИЯ

- ✓ В качестве тампонажных составов
- ✓ В качестве утеплителя в многослойных стеновых панелях
- ✓ При устройстве мягкой кровли, в том числе и по металлическому профилю
- ✓ В качестве акустических материалов
- ✓ В общественных зданиях и офисах
- ✓ В электростанциях и АЭС
- ✓ В качестве утеплителя труб, резервуаров и т.д.



Рисунок 3 – битумоперлит

Применение битумоперлитовых сегментов плит от -200°C до $+70^{\circ}\text{C}$, в данной технологии были применены полимер-серобитумные эмульсии, позволяющие производить пазогребневые плиты различных величин, как для утепления крыш, без подложки, так и в дорожном строительстве.

Проведенные исследования по переработке весьма ценного полуфабриката «перлита», предоставляют огромные перспективы использования данного сырья для получения новых высокоэффективных строительных теплозвукоизоляционных материалов, и представляет возможность заменить ряд импортных, зачастую менее эффективных, дорогостоящих материалов.

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННО- КОНСТРУКЦИОННОГО ПЕНОСТЕКЛА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ОТХОДОВ И ЛИТИЙ СОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Кузнецова О.В., канд. техн. наук, доц.

Лазарева Е.А., канд. техн. наук, доц.

*Южно-Российский государственный
политехнический институт*

*(Новочеркасский политехнический институту
имени М.И.Платова)*

В рамках современного строительства наиболее актуальными строительными материалами на сегодняшний день являются теплоизоляционно-конструкционные. Отечественная промышленность предлагает широкий спектр самых разнообразных органических и неорганических материалов теплоизоляционного назначения.

Одним из наиболее востребованных теплоизоляционных материалов является пеностекло, которое отвечает не только качественным физико-механическим, свойствам, но технико-эксплуатационным показателям. По сравнению с существующими аналогами пеностекло не подвержено воздействию грибковых поражений и является более огнестойким. Важными свойствами пеностекла являются влагонепроницаемость и механическая прочность, которые соответственно определяют постоянство значений теплопроводности и возможности применения для различных видов монтажных работ [1]. В целом это позволяет качественно использовать изделия из пеностекла для тепловой изоляции при монтаже и реконструкции объектов, как частного, так и общественного строительства.

Поэтому разработка и совершенствование технологии получения теплоизоляционно-конструкционного пеностекла с принципиально новыми подходами и комплексными решениями является немаловажной проблемой, ориентированной на решение технологических, экологических и экономических проблем [2].

Первоначальным этапом в решении данных вопросов является изучение новых сырьевых компонентов, позволяющих сдвигать непосредственно процесс вспенивания пеностекла в область более низких температур по сравнению с различными аналогами. Известны различные виды технологических процессов получения пеностекла, однако наиболее распространенным и целесообразным с экономической

точки зрения является порошковый способ [3]. В данном способе в качестве газообразователя традиционно применяются различные виды углеродистых компонентов, однако современные исследования ведутся с применением техногенных отходов различных производств, что позволяет разрабатывать ресурсосберегающие технологии и получать качественное востребованное на рынке сбыта пеностекло.

Таким образом, на основании изложенных выше аспектов была разработана технология получения теплоизоляционно-конструкционного пеностекла на основе боя тарного, технического листового стекла, высококальциевых техногенных отходов и литийсодержащего соединения.

В качестве сырьевой базы основного компонента пеностекольной шихты было предложено рассмотреть и изучить возможность применения боя тарного и листового технического стекла крупнейших заводов, расположенных в Ростовской области, в частности фирма ОАО «Актис» и предприятие ООО «Гардиан Стекло Ростов».

В проводимых исследованиях использовался бой стеклотары следующих марок: БТ – бесцветное тарное стекло; ЗТ – зеленое тарное стекло; КТ – коричневое тарное стекло; ЗТк – коричнево-зеленый, а так же использовалось листовое техническое стекло марок М0, М1, толщиной до 3 и более 3 мм соответственно.

В качестве газообразователя и минерализующей добавки для разрабатываемого пеностекла были определены два основных компонента, позволяющих проводить процесс вспенивания наиболее оптимально с технологической точки зрения. Так было изучено влияние порошка шламов водоочистки в качестве газообразователя на процесс вспенивания пеностекла. Данные шламы получаются в результате удаления солей жесткости при водоподготовке на тепловых электростанциях. В исследованиях было рассмотрено влияние шламов водоочистки, предприятия Новочеркасская ГРЭС. В процессе сушки шламов водоочистки образуются так называемые высококальциевые отходы, следующего химического состава, масс. %: SiO_2 – 6,75; Al_2O_3 – 1,67; Fe_2O_3 – 1,98; CaO – 45,14; MgO – 17,42; ППП – 28,54. Необходимо отметить, что в качестве высококальциевых отходов могут использоваться техногенные отходы, образующиеся при очистке сточных шахтных вод, отходы водоподготовки на тепловых и атомных станциях.

В качестве минерализующей добавки, снижающей температуру вспенивания и улучшающей качество получаемого пеностекла, было изучено применение литий-кобальт-оксидного соединения, имеющего

формулу LiCoO_2 . Литий-кобальт-оксидный материал LiCoO_2 имеет известные технологические способы его получения. Однофазный и гомогенный LiCoO_2 получается спеканием смеси Co_3O_4 и Li_2CO_3 на воздухе при температуре 850°C .

Гексагональную (ромбоэдрическую) структуру LiCoO_2 можно представить как результат упорядочения ионов щелочного и переходного металлов в чередующихся плоскостях. Катионы Co^{3+} и Li^{1+} находятся в октаэдрическом окружении ионов O^{2-} [4].

Применение в исследованиях данного сырьевого компонента, является достаточно интересным научно-исследовательским вопросом, так полученное на его основе пеностекло обладает высокими прочностными свойствами.

Приготовленные пеностекляные шихты на основе высококальциевого отхода и литийсодержащего соединения имели следующий компонентный состав, масс. %: бой стекла (тарное или листовое) – 94-98; литийсодержащее соединение – 1,0-3,0; высококальциевый отход – 1,5-3,5.

Уменьшение количества высококальциевого отхода в пеностекляной шихте менее 1% приводит к снижению порообразования, а увеличение литийсодержащего соединения более 3% приводит к неоправданному расходу данной минерализующей добавки, так как необходимые свойства не улучшаются, и повышается себестоимость пеностекла.

Смесь компонентов пеностекляной шихты тщательно перемешивали и дополнительно измельчали в лабораторных шаровых мельницах до полного прохода через до прохода через сетку № 02. Шихту, содержащую перемешанные, порошок боя стекла, высококальциевый отход и литийсодержащее соединение увлажняли водой до требуемой формовочной влажности 2-5% и с помощью специальных металлических форм-пуансонов прессовали способом полусухого прессования в заготовки, имеющие форму куба. Причем исследования в рамках предлагаемой технологии разделились на два основных направления. Бой тарного и листового технического стекла в процессе подготовки и измельчения компонентов пеностекла не смешивали. Было проведено исследование влияния газообразователя и минерализующей добавки на каждый вид стекла отдельно. Осуществлялся нагрев заготовок в печи при температуре вспенивания, отжиг и охлаждение пеностекла. Температура вспенивания составила 830°C для образцов на основе боя тарного стекла и 880°C для образцов на основе листового стекла соответственно.

Таким образом, установлено, что сочетание двух сырьевых компонентов в пеностекольной шихте, в частности высококальциевого отхода и минерализующей добавки литийсодержащего соединения дает возможность для получения качественного пеностекла со следующими характеристиками: прочность при сжатии, 2,2 МПа; водопоглощение, 2-4% (об.); преобладающий размер пор, 0,3 – 3,0 мм.

На рис. 1 представлен характер структуры образцов исследуемого пеностекла.

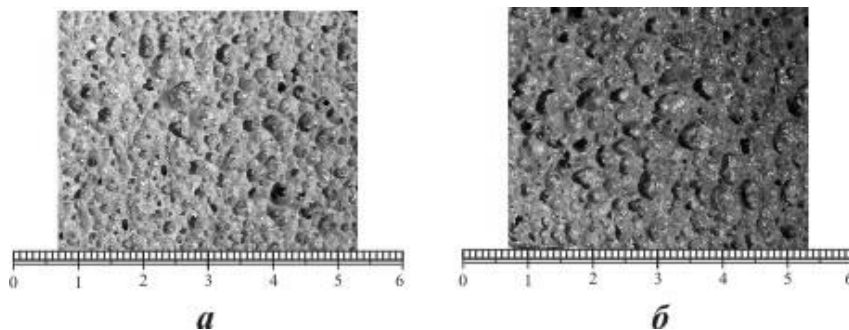


Рисунок 1 – Характер структуры образцов пеностекла
(*a* – на основе боя листового стекла; *b* – на основе боя тарного стекла)

Как видно из рис. 1 полученное пеностекло, как на основе боя тарного, так и листового стекла, имеет однородную пористую структуру и сферический характер пор. Таким образом, в результате проведенных исследований было выявлено оптимальное соотношение высококальциевого отхода и литийсодержащего соединения, позволяющее получать пеностекло с высокими технико-эксплуатационными свойствами.

Так же были проведены исследования по введению дополнительного количества оксида кобальта, в количестве, не превышающем 1,0 масс.%. Полученные образцы пеностекла, обладали повышенными прочностными характеристиками, в частности прочность при сжатии составила 12,0 МПа. Причем увеличение оксида кобальта в составе пеностекольной шихты приводит к получению неоднородной пористой структуры, что является нежелательным фактором в промышленном производстве пеностекла. Повышенная прочность полученного пеностекла может быть объяснена наличием, как в исходном порошке стекла, так и в межпоровых перегородках пеностекла

сформировавшихся кристаллических фаз. Таким образом, перспективным является исследование не только литийсодержащего соединения и высококальциевых отходов в процессе получения пеностекла с повышенными прочностными характеристиками, но и представляет научный интерес изучение влияния техногенных отходов, содержащих соединения кобальта.

Список литературы:

1. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: СТРОИИЗДАТ, 1983.432 с.
2. Демидович В.К. Пеностекло. Минск: «Наука и техника», 1975. 248 с.
3. Китайгородский И.И. Технология стекла. М.: Государственное изд-во лит-ры по строит. Материалам, 1951.756 с.
4. Юрков С.А., Криворучко О.П., Осколков В.В. и др. Литий-кобальт-оксидный материал и способ его приготовления // Патент на изобретение (RU2473466) URL: findpatent.ru/patent/247/2473466.html

РАСШИРЯЮЩИЙСЯ СУЛЬФОФЕРРИТНЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ КЛИНКЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

**Матушков Н.С., магистрант,
Мандрикова О.С., канд. техн. наук, доц.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

В современном мире, стремящемся к разумному использованию природных ресурсов, замена последних на техногенные отходы является ключевой задачей отрасли производства строительных материалов, которая неэкономно потребляет земные богатства.

С другой стороны, существует проблема производства долговечных конструкций на основе цемента, поскольку усадка цементного камня является препятствием на пути к достижению этой цели. Предпринятые меры по предотвращению данного неизбежного явления позволили скомпенсировать негативное воздействие усадки путем ввода в состав цемента расширяющейся добавки [1]. Учеными было предложено множество добавок, обладающих расширяющей способностью, однако самым дешевым продуктом на сегодняшний день, приносящим положительный эффект, служит сульфоферритный клинкер [2, 3].

В связи с этим целью работы являлось получение безусадочного цемента с использованием сульфоферритной расширяющейся добавки, синтезированной на основе техногенных материалов, что в свою очередь решит проблему ресурсо- и энергосбережения.

При синтезе сульфоферритного клинкера использовались три основных компонента: карбонатный, ферритный и сульфатный. Карбонатный и сульфатный компоненты для всех сырьевых смесей использовались одинаковые. Карбонатным компонентом служил мел Белгородского месторождения. В качестве сульфатного компонента использовался природный гипс Себряковского завода.

Так как одна из задач исследования заключалась в выявлении отличий основных характеристик расширяющихся цементов, полученных при использовании техногенных отходов различных производств, в качестве железосодержащего сырьевого компонента использовались ферритный отход феррованадиевого производства ОАО «Ванадий-Тула», шлак медеплавильного производства ЗАО «Карабашмедь», а также никелевый шлак ОАО «Никелькомбинат».

Химический состав железосодержащих компонентов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов, %

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	ППП	Прочие	Сумма
Мел	2,69	0,60	0,22	54,02	0,26	0,01	42,07	0,12	100
Ферритн. отход	13,78	4,94	42,08	9,43	1,54	15,04	6,23	6,95	100
Никелев. шлак	41,09	8,31	18,51	16,31	12,27	0,51	-	3	100
Медеплавил. шлак	41,34	10,13	17,34	13,99	13,97	-	-	3,23	100
Гипс	-	-	-	43,94	-	30,81	19,77	5,48	100

Сульфоферритный клинкер характеризуется двумя модульными характеристиками: сульфитным (M_c) и ферритным (M_f) модулями, в зависимости от значения которых можно получить сульфоферриты кальция различной основности. При значениях модульных характеристик M_c и M_f , равных 0,167 и 0,35 соответственно, сульфоферритный клинкер представлен низкоосновным сульфоферритом кальция, состава $CF \cdot 0,3C\bar{S}$ [4]. Низкоосновный сульфоферритный клинкер используется для получения высокопрочного, безусадочного и расширяющегося цементов.

Для получения напрягающего цемента, обладающего большим значением коэффициента линейного расширения ($\Delta l = 0,5\%$) относительно расширяющегося ($\Delta l = 0,3-1,4\%$) и безусадочного ($\Delta l = 0,1\%$) цементов [5], рекомендуется применять клинкер, содержащий высокоосновные сульфоферриты кальция. Значения M_c и M_f в этом случае несколько выше и составляют 0,5 и 0,7 соответственно. А основным продуктом высокотемпературного синтеза служит сульфоферрит кальция состава $C_2F \cdot C\bar{S}$. В связи с этим еще одной задачей исследования являлось выявление закономерных различий при использовании высокоосновных и низкоосновных сульфоферритов кальция в качестве расширяющихся добавок к рядовому цементу.

Для достижения поставленных целей были приготовлены сырьевые смеси с использованием трёх различных ферритных компонентов: ферритного отхода феррованадиевого производства, медеплавильного шлака и никелевого шлака, рассчитанные на получения разноосновных

сульфоферритных клинкеров. Соотношения сырьевых компонентов в полученных сырьевых смесях представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Соотношение компонентов сырьевых смесей, %

Вид СФК	Содержание компонентов, %			
	Карбонатный	Ферритный	Сульфатный	Сумма
Высокоосновный СФК на основе ферритн. отхода	50,9	41,9	7,2	100
Высокоосновный СФК на основе медеплавил. шлака	56,8	34,1	9,1	100
Высокоосновный СФК на основе никелевого шлака	56,2	34,8	9	100
Низкоосновный СФК на основе медеплавил. шлака	57,6	37,4	5	100
Низкоосновный СФК на основе никелевого шлака	57	39,6	4,4	100

Обжиг полученных пяти сырьевых смесей проводился при температурах 1300°C для низкоосновных клинкеров и 1350°C для высокоосновных [6]. Выбор более низкой температуры обжига в первом случае связан с предотвращением расплавления клинкера, поскольку низкоосновный сульфоферрит кальция имеет более низкую температуру плавления, чем высокоосновный.

Получение расширяющегося цемента осуществлялось при совместном помоле 5% сульфоферритного клинкера с рядовым портландцементным клинкером и гипсом. Сравнения производились с контрольным бездобавочным портландцементом.

Важнейшей характеристикой расширяющегося цемента является степень линейного расширения, которая оценивается путем сравнения длины образцов-балочек в различном возрасте твердения (рис. 1).

Также все изготовленные образцы цемента подвергались испытаниям на предел прочности при сжатии в 2, 7 и 28-ми суточном возрасте гидравлического твердения (рис. 2).

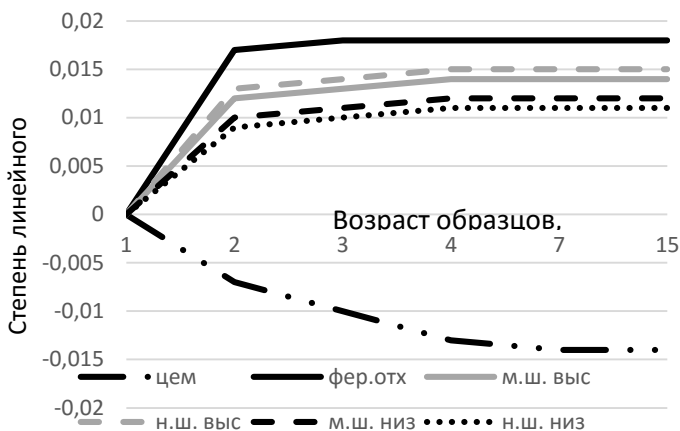


Рисунок 1 – Изменение степени линейного расширения цементных образцов-балочек в зависимости от возраста твердения

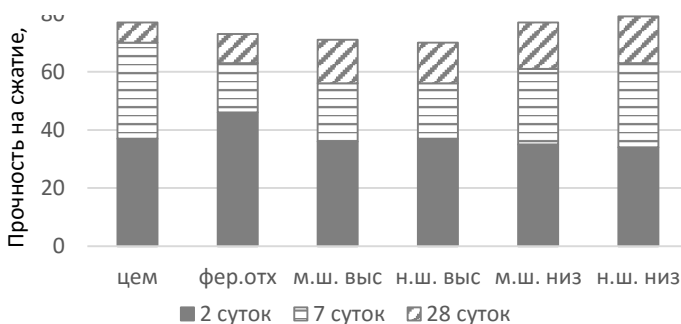


Рисунок 2 – Результаты испытания предела прочности на сжатие

При анализе полученных результатов не удалось выявить существенных отличий основных характеристик расширяющегося цемента при использовании медеплавильного и никелевого шлаков в качестве сырья для синтеза сульфоферритного клинкера. Использование же ферритного отхода феррованадиевого производства привносит некоторые коррективы в отношении увеличения линейных размеров в ранние сроки твердения, что также дает увеличение прочности в двухсуточном возрасте.

Снижение марочной прочности цементов, в состав которых входили высокоосновные сульфоферритные клинкеры, обусловлено их большим

линейным расширением по отношению к низкоосновным. Незначительное линейное расширение последних позволило получить высокопрочный безусадочный цемент, который даже несколько превосходит по прочностным характеристикам бездобавочный портландцемент.

Анализируя зависимость предела прочности при сжатии от линейного расширения полученных смешанных цементов, можно найти закономерность в увеличении прочности в двухсуточном возрасте при увеличении линейного расширения.

Кроме того, удалось найти зависимость марочной прочности цементного камня от основности сульфферритов кальция, входящих в состав сульфферритных клинкеров. Низкоосновные клинкеры повышают марочную прочность композиционного цемента, высокоосновные снижают её.

Таким образом определено, что все исследуемые железосодержащее техногенные материалы могут быть использованы для получения качественной расширяющейся добавки.

Список литературы:

1. Черкасов А.В. Вяжущие композиции с управляемым расширением на основе магнийсодержащих материалов: монография / Белгород: БГТУ, 2012. 101 с.
2. Аллилуева Е.И. Новая железистая добавка для сырьевой смеси // Цемент и его применение. 2003. №6. С. 23.
3. Борисов И.Н., Мандрикова О.С., Семин А.Н. Расширяющаяся добавка на основе сульфатированного и ферритного отходов для получения специальных цементов // Вестник БГТУ им. Шухова. 2012. № 1. С. 125-128.
4. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент // М.: Стройиздат. 1993. 328 с.
5. Сивирцев Г.Н., Лапшина А.И., Никитина Л.В. Расширяемость цементов / М.: Стройиздат. 1968. 70 с.
6. Мандрикова О.С. Особенности минералообразования при синтезе сульфферритного клинкера, обусловленные влиянием примесных элементов / О.С. Мандрикова И.Н. Борисов // Цемент и его применение. 2012. № 6. С. 137-140.

«ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ГОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛА И СТРОЙИНДУСТРИИ»

Мелконян Р.Г., д-р. техн. наук, проф.,
Горный институт НИТУ МИСиС

Основные направления экологического и экономического развития страны до 2020 г. предусматривают интенсификацию процессов стекловарения и всемерное расширение сырьевой базы за счет использования местных природных ресурсов, повсеместное внедрение экологически чистых, безотходных и энергосберегающих технологий.

Для решения этих задач необходимо широко использовать все средства интенсификации процессов стекловарения на существующих площадях. Коренным образом усовершенствовать методы подготовки сырьевых материалов и приготовления шихты, обеспечить существенное повышение качества минерального сырья для стекловарения [1].

Анализ обеспеченности нужд стекловарения кремнеземсодержащим сырьем — основным компонентом большинства промышленных стекол, свидетельствует о том, что кварцевые пески большинства месторождений по качеству не соответствуют возросшим современным требованиям и без обогащения не могут быть использованы при производстве большинства видов стеклоизделий. Особенно напряженным является состояние обеспеченности высококачественным песком производства сортового стекла и хрусталя [2].

Вследствие ограниченности запасов кварцевых песков и неравноценного их размещения по экономическим районам страны, встает проблема вовлечения в хозяйственный оборот новых видов недефицитного кремнеземсодержащего стекольного сырья, в том числе горных пород — перлитов, нефелиновых сиенитов, базальтов, диатомитов, пемзы и др. [3].

Россия, как и раньше СССР располагает крупнейшей сырьевой базой разных по составу и свойствам кремнеземсодержащих аморфных горных пород как вулканического, так и осадочного происхождения.

Только разведанные запасы названных пород превышают 1,1 млрд. тонн, в этом отношении Россия занимает ведущее место в мире.

Российская Федерация располагает практически неисчерпаемыми ресурсами аморфных кремнеземсодержащих пород — перлитов, пемзы, диатомитов, трепелов, опоки и др. в различных регионах страны.

Геологоразведочные работы, начатые еще в СССР с 1956 г., открыли во многих регионах и областях страны (Брянская, Калужская, Курская, Орловская, Мурманская, Ульяновская, Свердловская, Саратовская, Республика Мордовия, Бурятия, Читинская область, Сахалин, Приморский край, Камчатка и др.) огромные запасы перлитов, трепелов, диатомитов, опок, имеющих большое промышленное значение.

Большие запасы горных пород в мире, в частности перлитов имеются в таких странах, как Аргентина, Армения, Австралия, Греция, Грузия, Венгрия, Иран, Мексика, Новая Зеландия, Филиппины, Словакия, Турция, США, Украина, ЮАР и др.

Интерес, проявляемый в последнее время к использованию аморфных горных пород в стекольной промышленности, в значительной степени определяется их полезными качествами. Рассматриваемые породы относятся к числу природных ископаемых, обладающих широким диапазоном ценных свойств и в связи с этими разносторонними путями применения в породном хозяйстве.

Характерной особенностью аморфных горных пород является с одной стороны, наличие активной аморфной кремнекислоты, с другой, - тонкодисперсная структура, легкость, малая теплопроводность. Известно, что аморфные вещества особенно реакционноспособны, поскольку у них нет упорядоченного распределения атомов и которые часто разрыхлены трещинами, каналами и другими внутренними полостями. Установлено, что эти вещества в таком разрыхленном состоянии часто получают высушиванием гелей или осторожным нагреванием соединений, способных к термической диссоциации. Итак, полученный слабым прокаливанием силикатный аморфный оксид кремния значительно более реакционноспособен, чем мелко измельченный кварц. Однако, химическая неоднородность большинства горных пород и повышенное содержание в них красящих оксидов ограничивают возможность их применения в стекольной промышленности. Известные способы обработки и усреднения не дают существенных положительных результатов. Вследствие этого актуальность разработки способа, обеспечивающего возможность применения местных материалов для производства ответственных стеклянных изделий, является бесспорной.

Одной из основных проблем стекольной промышленности является интенсификация процессов стекловарения.

Низкая реакционная способность исходных сырьевых материалов (особенно главного компонента — кварцевого песка), обусловленная их кристаллической структурой, а также высокая вязкость стекломассы,

являются основными препятствующими факторами эффективного ведения существующих процессов технологии стекловарения.

Взаимодействие стеклообразующих компонентов в существующей технологии варки стекла происходит при очень тяжелых и неблагоприятных условиях. В процессе варки стекольной шихты, приготовленной на традиционных сырьевых материалах (кварцевый песок, доломит, сода, глинозем и др.) сухим способом, взаимодействие стеклообразующих компонентов вначале происходит в смеси твердых веществ с образованием двойных карбонатов и моносилкатов (стадия силикатообразования), затем взаимодействие компонентов происходит между образовавшимся первичным эвтектическим расплавом и оставшимися кварцевыми зернами с образованием высокомолекулярных силикатов (стадия стеклообразования).

Проведенные в последние десятилетия в лаборатории стекла Ереванского научно-исследовательского института "Камня и силикатов" научные и производственные исследования по комплексной химической переработке горных пород, содержащих SiO_2 в аморфном виде (перлитов, диатомитов, трепелов, пемзы, опок и др.) позволяют решить указанную проблему (4).

Разработка технологии комплексной гидротермальной переработки кремнеземсодержащих горных пород на ряд силикатных продуктов (жидкое стекло, материалы строительного назначения), а также комплексное стекольное сырье *каназит* различных химических составов (состава хрусталя, темно-зеленой тары и листового стекла, светотехнического и др.), необходима еще и по ряду важных причин:

— вовлечение в хозяйственный оборот в процессе стекловарения новых видов сырья, в том числе местного, — аморфных горных пород, которые являются не канцерогенными, их запасы которых в стране практически неисчерпаемы;

— в связи с тем, что кварцевый песок — основной ингредиент в стекловарении является канцерогенным материалом, замена его новыми видами сырья, имеющими аморфную структуру, с экологической точки зрения весьма актуально и является архиважным;

— утилизация стеклобоя и некоторых других промышленных отходов (металлургические шлаки, хромсодержащих отходов, отходов керамзита и вспученного перлита, и т.д.) для производства декоративно-облицовочных материалов.

Анализ обеспеченности стекольных заводов кремнеземсодержащим сырьём — основным компонентом большинства промышленных стёкол, свидетельствует о том, что кварцевые пески большинства

месторождений по качеству не соответствуют возросшим современным требованиям и без обогащения не могут быть использованы при производстве большинства видов стеклоизделий.

Особенно напряженным является состояние обеспеченности высококачественным кварцевым песком производства полированного, оптического, увиолевого и других специальных стекол, а также сортовой посуды и хрустала.

Кроме того, ещё в 1999 г. Международное Агентство по изучению рака (МАИР) IARG (International Agency for Research on Cancer) включило кристаллический SiO_2 в группу канцерогенных веществ.

Вследствие ограниченности запасов высококачественных кварцевых песков и неравномерного их размещения по экономическим районам страны и больших транспортных затрат на их перевозку, а также из-за его канцерогенности и тугоплавкости встаёт проблема вовлечения в хозяйственный оборот новых видов недефицитного и кремнеземсодержащего стекольного сырья, в том числе аморфных горных пород – перлитов, пемз, диатомитов, опок, трепелов и др.

Россия, как и раньше СССР располагает крупнейшей сырьевой базой разных по составу и свойствам кремнеземсодержащих аморфных горных пород как вулканического, так и осадочного происхождения.

Только разведанные запасы названных пород превышают 1,1 млрд. тонн. В этом отношении Россия занимает ведущее место в мире. Большие запасы горных пород в мире, в частности перлитов имеются в таких странах, как Аргентина, Армения, Австралия, Греция, Грузия, Венгрия, Иран, Мексика, Новая Зеландия, Филиппины, Словакия, Турция, США, Украина, ЮАР и др.

Перед нами стояла задача научно и технологически обосновать расширение и улучшение структуры сырьевой, экологически чистой базы для стройиндустрии, в том числе стекольного производства для повышения технологической и экономической эффективности, а также экологической безопасности.

Идея заключалась в использовании аморфным кремнезём содержащих горных пород с заменой сухого способа приготовления стекольной шихты на «мокрый способ», основанный на перемешивании растворов или суспензии стеклообразующих компонентов, путём вовлечения аморфных разновидностей кремнезёма в стекольное производство.

Итак, предлагается нами новый гидротермальный способ получения стекольного сырья «Каназит» {названного автором – заслуженным

изобретателем Республики Армения Мелконяном Г.С. (1914-2003гг) – в честь Канакерского алюминиевого завода «КАНАЗ», где оно впервые было получено} на основе аморфных горных пород, а именно:

- впервые предлагается научно-обоснованный способ получения стёкол «минуя жидкую фазу», т.е. получение стекла «снизу» при гидротермальном способе приготовления шихты.

- впервые предлагается замена сырьевых материалов для производства стекла, имеющих кристаллическую структуру, аморфными сырьевыми материалами и продуктами их переработки.

В частности, при производстве хрусталия обычным способом, такие сырьевые материалы, как кварцевый песок, свинцовый глёт или сурик, поташ, оксид цинка предлагается заменить аморфными кремнезёмсодержащими горными породами, калиевым и натриевым жидкими стёклами, силикатом свинца и силикатом цинка, аморфным кремнезёмом и др.

впервые предлагается замена в стекольной промышленности сухого способа приготовления шихты на «мокрый способ», то есть на перемешивании растворов или суспензий стеклообразующих компонентов.

впервые предлагается экологически более эффективная замена основного ингредиента в стекловарении - кварцевого песка,

Являющегося канцерогенным материалом 1-й группы, на новые виды сырья, имеющие аморфную структуру (перлиты, пемзы, диатомиты, опоки, трепела и др.).

Сравнительная оценка однородности каназита и обычной шихты с учётом естественной радиоактивности содержащегося в сырье изотопа K^{40} показала, что однородность каназита, приготовленного гидротермальным способом в 5,6 раза выше, чем у обычной шихты.

Физико-химические свойства хрустальных стекол, полученных из Каназита (показатель преломления, светопропускание, химическая устойчивость, вязкость, удельное электрическое сопротивление, термостойкость, коэффициент термического расширения, микротвердость и др.) удовлетворяют требованиям и свойствам высококачественных хрусталией с содержанием $Fe_2O_3 < 0,02\%$.

Разработанный новый энергосберегающий способ варки стекла на основе каназита позволяет снизить температуру варки на 250-300⁰С по сравнению с обычной шихтой.

Выполненный ориентировочный сравнительный тепловой баланс стеклообразования на 1 кг стекломассы позволяет экономии топлива на каназитовом сырье, равную 665,7 кДж на 1 кг стекломассы.

Применение каназита позволит снизить расход тепла на варку стекломассы на 20-25%.

Принимая для стекловаренных ванн печей в среднем тепловой КПД в 20% и учитывая, что варочная способность печей возрастает вследствие высокой реакционной способности шихты, протекающих в каназите реакций силикатообразования, присутствия в нём гидратированной воды и его высокой химической однородности, можно принять, что расход топлива уменьшится на 6-10% сравнительно с количеством потребным для обычной шихты.

Вследствие модификаторов Na_2O , K_2O , CaO , MgO в состав каназита приводит к снижению температуры его варки вследствие разрыва связей между тетраэдрами SiO_2 , что приводит к экономии энергии, а также к увеличению срока службы огнеупоров и продлению компании стекловаренных печей.

А экологическая безопасность разработанной технологии дает нам право утверждать возможность получения стекла при замене канцерогенного кварцевого песка на экологически приемлемые аморфные горные породы.

Было также нами установлено, что замена кварцевого песка на аморфные горные породы снижает риск канцерогенных заболеваний, применение гидротермальной технологии приводит к значительному уменьшению вредных газовых выбросов (на 90-95%) и улучшению экологической обстановки на предприятии;

Нашими исследованиями была установлена возможность замены пылевидной сыпучей каназитовой стекольной шихты на уплотненную (гранулированную, таблетированную, брикетированную или прессованную), при этом значительно снижается пылеунос её в процессе транспортировки и загрузке шихты в стекловаренную печь; В результате варок хрусталя на основе каназита значительное содержание H_2O и NO_3 в составе каназита позволяет проводить варки хрусталя без применения трехоксида мышьяка в качестве осветлителя.

Нами научно и технологически обоснована возможность расширения основной сырьевой базы стекольного производства более высокого экологического качества путём вовлечения в хозяйственный оборот эксплуатацию аморфных горных пород.

Разработаны новые экологически обоснованные технологические решения в процессе стекловарения и производства строительных материалов, позволяющих существенно уменьшить антропогенное воздействие на окружающую среду, а также разработаны технологические схемы получения каназита разных химических

составов, таких как: состава калиево-свинцового хрусталя и состава листового стекла; состава бесщелочного стекла и темно-зелёной тары; состава сортовой посуды и состава светотехнического стекла.

Нами были осуществлены заводские промышленные варки хрусталя на основе каназита на ведущих хрустальных заводах страны, таких как на Гусевском хрустальном заводе, Ленинградском заводе художественного стекла (Россия), Киевском заводе художественного стекла (Республика Украина) и Арзнином хрустальном заводе (Республика Армения), Гродненском стекольном заводе (Республика Беларусь).

В результате этих варок была выпущена товарная продукция хрустальных изделий разных ассортиментов и реализована в продажу.

При подборе технологического оборудования для производства «каназита» и обычной шихты нами были подобраны следующие виды оборудования:

- для «Каназита»:
бункер → элеватор → дробилка → автоклав → насосы → барабанные фильтры → бак-мешалка → гранулятор → сушильные камеры → ленточный конвейер → весы – автоматы → бункер загрузчика шихты → стекловаренная печь.

- для «обычной шихты» :
бункер → элеватор → ленточный конвейер → сушильные барабаны → вибросито → магнитные сепараторы → весы-автоматы → смесительный шнек → дробилки → бегуны → дезинтеграторы → мельницы → грохоты → флотооттирочные машины → циклоны → фильтры → питатели → дозаторы → смесители шихты → весы-автоматы → бункер загрузчика шихты → стекловаренная печь.

А необходимые сырьевые материалы для получения шихты состава хрусталя выглядят следующим образом:

- при гидротермальном («мокрое») способе:
аморфные горные породы (в частности, перлиты) – гидраты оксидов калия и натрия – гидроксид свинца – азотная кислота – борная кислота – оксид цинка.

- при сухом способе:
кварцевый песок – поташ – свинцовый глёт или свинцовый сурик - борная кислота – оксид цинка – трёхоксида мышьяка.

В результате разработанной нами технологии комплексной переработки аморфных горных пород можно получить следующие, очень

ценные и важные для народного хозяйства, следующие силикатные материалы:

* *Комплексное стекольное сырьё «Каназит»* следующих химических составов, а именно: состава свинцового хрустала, сортовой посуды, листового стекла, увиолевого и светотехнического

стекла; стекловолкна и стекловаты; парфюмерного стекла и состава темно-зеленой тары; бесщелочного состава (жаркие стекла и стеклоизоляторы, состава кварцевого стекла и др.) и др.

* *Натриевое и калиевое жидкие стёкла*

Области применения: в строительстве и промышленности, целлюлоз-

но-бумажная, химическая, нефтехимическая, лакокрасочная промышленность и др.

* *9-ти водный метасиликат натрия*

Применяют в качестве отбеливающего вещества в текстильной промышленности, в производстве теплоизоляционных материалов,

Жаростойких и кислотоупорных бетонов, для получения алюмосиликатных катализаторов, цеолитов, жидкого стекла и др.

* *Натриевая селитра*

Применяют как удобрение, в производстве солей натрия и нитритов, как компонент закалочных ванн в металлообрабатывающей промышленности, теплоаккумулирующих составов, окислитель в ВВ ракетных топливах, пиротехнических составах, в производстве стекла, консервант пищевых продуктов и др.

* *Гидрокарбосиликат кальция*

Применяют как наполнитель бумаги взамен дорогостоящего диоксида

* *Фильтр-порошки* Порошки с адсорбционными свойствами, получаемые на основе

щелочных алюмосиликатов могут быть использованы в нефтяной и химической промышленности в производстве антибиотиков, для химической очистки питьевой и технической воды, при производстве поливинилацетата, фосфорной кислоты, металлической алюминиевой фольги и др.

* *Цеолиты*

Цеолиты типа NaAи NaX, полученные на основе продуктов комплексной переработки перлитов используют в промышленности для выделения, очистки и синтеза углеводов, разделения жидкостей, газов и их сушки; очистка воды, как наполнителей бумаги и др.

* *Аморфный кремнезём*

Применяют в качестве наполнителя в производстве резин, эластомеров

и пластмасс; как носитель катализаторов и химических средств защиты

растений: в качестве сорбентов и фильтровальных порошков; как активная добавка в производстве стройматериалов; как

высококачественное сырьё в производстве жидкого стекла и моющих средств, чистящих паст; как высококачественный флюс в процессах цветной металлургии; в качественной эффективной добавки к простейшим взрывчатым веществам для горнодобывающих предприятий и др.

** Строительные материалы:*

Пеностекло – как теплоизоляционный и звукопоглощающий материал;

Перлитокремнезит – декоративно – облицовочный материал для облицовки стен и полов как наружной, так и внутренней поверхности зданий и помещений. Пенотуф – строительный материал.

Области применения стекольного сырья «Каназита-2» в народном хозяйстве следующие:

- для производства тёмно- зеленых бутылок;
- для производства полубелых тарных изделий;
- для производства бесщелочного стекловолокна;
- для получения стеклокристаллических материалов (ситаллов);

- для получения аморфного кремнезёма высокой степени чистоты»

- для получения адсорбента;
- для получения алюмината натрия $Al(NO)_3$;
- для получения минеральных удобрений типа калиево-аммиачной селитры;

- для получения цеолитов типа NaA и NaX ;
- для получения силикатного наполнителя –

Гидрокарбосиликат кальция $(CaCO_3 \cdot xCaSiO_3 \cdot xnSiO_2 \cdot xmH_2O)$ - для производства бумаги (вместо дорогостоящего двуоксида титана);

- для получения фильтр - порошков;
- для получения глинозёма (не менее 98%);
- для получения строительных материалов: пенотуф, декоративно-

облицовочные материалы, изготавливаемые путём спекания на основе отходов стекла и др. промышленных отходов и др.

Ниже приведена схема переработки аморфных горных пород на ряд силикатных продуктов, в том числе на комплексное сырьё «Каназит» для производства хрусталя и темно-зеленой тары, а также

схема областей применений всех получаемых силикатных продуктов и технологическая схема промышленной установки производства каназита. Нами также установлено, что использование «Каназита» в стеклоделии позволит, повысит также экономическую эффективность предлагаемой технологии при варке на его основе за счёт ускорения процесса и снижения температуры варки, увеличения производительности и срока службы стекловаренных агрегатов, снижения расходов топлива и др.

Калужским филиалом Всероссийского института экономики минерального сырья и недропользования в 2008г. было подготовлено инвестиционное предложение по внедрению технологической линии производства стекольной шихты из местного недефицитного сырья аморфных горных пород.

Таблица 1 – Показатели экономической эффективности проекта

Показатель	Единица измерения	Значение
Ставка дисконтирования	%	12
Период окупаемости	мес.	44
Дисконтированный период окупаемости	мес.	48
Чистый приведенный доход	тыс. руб.	563501
Индекс прибыльности	един.	3,28
Внутренняя норма рентабельности	%	61,24

Основные технико-экономические характеристики:

1. Ожидаемый результат:
 - в стоимостном выражении, с учетом инфляции – 8,6 млрд. руб. (поступления от продаж в ходе проекта);
 - в натуральном выражении:
 - Каназит – 1 – 136 тыс. тонн;
 - Каназит – 2 – 372,3 тыс. тонн;
 - Натриевая селитра – 51 тыс. тонн;
 - 9- и водный метасиликат натрия – 133 тыс. тонн.

- Общая численность работающих – 383 чел;
- Общая стоимость инвестиционных затрат с учетом инфляционного роста – 272,2 млн.руб.

Предварительные результаты экономических расчетов организации возможного производства силикатных продуктов из местного недефицитного сырья заключаются в следующем:

2. общий объем инвестиционных вложений для производства товарной продукции составит 272,2 млн. руб.;

3. объект относится к группе умеренно рискованных.

Снижение

рисков и повышение эффективности проекта связано со снижением издержек, периода организации работ и производства, внедрения гибкой системы ценовой политики, завоевания не только местного, но и межрегионального рынков сбыта товарной продукции. Преимущества рассматриваемого объекта – развитая инфраструктура, огромная емкость и близость рынков сбыта товарной продукции, уникальность товарной продукции;

4. оценка экономической и социально-экономической эффективности подтверждает инвестиционную привлекательность данного проекта, а также необходимость проведения первоочередных мероприятий по его реализации.

Использование «Каназита» в стекловарении позволит коренным образом изменить, усовершенствовать и интенсифицировать процесс варки стекла и решить следующие экологические проблемы:

во-первых, впервые предлагается замена основного компонента стекольной шихты – кварцевого песка, являющегося канцерогенным материалом 1-й группы на новые виды сырья, имеющие аморфную структуру, а именно, на перлиты, пемзы, диатомиты, опоки, трепела и др.

во-вторых, разработанный гидротермальный способ приготовления стекольной шихты «Каназит» позволит довести практически до минимума выбросы вредных компонентов в окружающую среду в процессе варки стекла на его основе, в частности, оксид свинца, переведен в соединение аморфного трисиликата свинца в водной среде и его улетучивание равно нулю.

в-третьих, разработана и предложена технология уплотнения стекольной шихты «Каназит», позволяющая резко уменьшить выбросы его пылевидных

компонентов и получить не расслаивающую однородную шихту, позволяющую в дальнейшем сварить стекло более высокого качества на его основе.

в-четвёртых, разработанные новые методы и средства безопасной утилизации отходов стекла и различных промышленных отходов с целью получения новых декоративно-облицовочных материалов широкой гаммы цветов без применения дорогостоящих красителей позволит уменьшить их антропогенное воздействие на окружающую среду.

Список литературы:

1. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов- М.: Стройиздат, 1983, с.84-92, с.239, 416.
2. Бутт Л.И., Полляк В.В. Технология стекла. М.: Стройиздат, 1971, 386.
3. Кремнистые породы СССР (Ответ.редактор – Дистанов У.Г.) – Казань: Татарское книжное издательство, 1976г. 412с.
4. Мелконян Г.С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «Каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван: Изд-во «Айастан», 1977. 240с.
5. Мелконян Г.С. Каназиты и стёкла на их основе (обзор) Ереван, Армниити, 1979. 59с.
6. Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение. М.: "НИА Природа", 2002. 266с.

ИННОВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОСТЕКЛА

Минько Н.И., д-р техн. наук., проф.,

Гридякин К.Н., аспирант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Преимущество пеностекла, как теплоизоляционного материала однозначно доказано, хотя по стоимости он конкурирует со многими теплоизоляционными материалами. Пенокристаллический материал многие годы рассматривался как теплоизоляция, особенно в строительстве, хотя в настоящее время области его применения расширились. Проблема низкой эффективности российской экономики общеизвестный факт. Жилищный сектор занимает 2-е место потребления энергии и стоит на первом с точки зрения потенциального энергосбережения. В этом потенциале первую очередь играет теплоизоляция. ЖКХ относится к такой сфере экономической деятельности, где стоимость энергетических ресурсов занимает около 80% общей стоимости. Потери в системе теплоснабжения достигли 60%. Более 70% от общего потенциала энергосбережения страны сосредоточены в сфере ЖКХ. В указе президента поставлены задачи к 2020 году снизить потребление всех видов коммунальных ресурсов на 40% [2].

Сравнительные цифры России и стран Европы по удельному расходу тепла и по энергоемкости ВВП.

Россия:

Кирпичный дом – 400 кВт*ч/м²

Панельный дом – 600 кВт*ч/м²

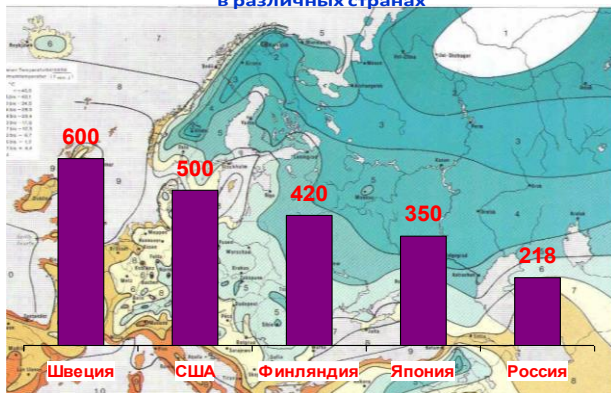
Односемейный дом- 700 кВт*ч/м²

Европа: Швеция и Финляндия – 240 кВт*ч/м²

Германия 250 кВт*ч/м²

В расчете на 1000 человек населения в России теплоизоляции используется всего 218 м³, в то время показатель потребления теплоизоляции в Швеции составляет 600 м³, США - 500 м³, Финляндии - 420 м³, Японии - 350 м³.(рис1.)

**Расход теплоизоляционных материалов на 1000 человек
в различных странах**



Сравнительные цифры России и стран Европы по удельному расходу тепла .

Россия:

Кирпичный дом – 400 кВт*ч/м²

Панельный дом – 600 кВт*ч/м²

Односемейный дом – 700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

700 кВт*ч/м²

Европа:

Швеция и Финляндия – 240 кВт*ч/м²

Германия – 250 кВт*ч/м²

250 кВт*ч/м²

Рисунок 1 – Расход теплоизоляционных материалов на 100 человек в различных странах[1]

Через стены жилых помещений теряется до 45% тепла. В настоящее время в России на отопления расходуется в 3 раза больше энергии, чем в скандинавских странах. Тем не менее, в нашей стране здания построены с использованием пеностекла иностранных фирм Foamglass и Glapog.(рис.2)[3]

**Некоторые реализованные проекты применения
зарубежного пеностекла**



Счетная палата РФ



Большой кремлевский дворец



«Башня-2000»
(«Москва-Сити»)

Рисунок 2 – Некоторые реализованные проекты применения зарубежного пеностекла

Таблица 1[5]

Свойства различных утеплителей

Характеристика	Пенополистирол	Пеноплэкс	Плиты из минваты	Керамзит	Газобетон	Пеностекло
Плотность, кг/м ³	20-150	25-32	50-350	210-450	300-800	100-500
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,038-0,06	0,03	0,04-0,064	0,21-0,23	0,13-0,4	0,045-0,07
Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)	0,05	0,007-0,008	0,38-0,60	0,21	0,23	0,001-0,005
Водопоглощение, %	0,5-6	не более 0,2 – 0,4	Сильно поглощает воду	5-15	5-20	Не более 5
Влажность материала, %	1-10	-	2-5	-	8-14	1-2
Необходимость в паро-гидроизоляции	Не требует	Не требует	Обязательно			Не требует
Стабильность размеров	Дает усадку	-	Удовлетворительная	-	Удовлетворительная	Отличная
Прочность на сжатие, МПа	0,05-1,0	0,2	0,04-0,15	0,4-5	0,4-3	0,7-5
Максимальная температура кратковременного нагрева, °С	100	100	250	-	450	750
Верхний температурный интервал эксплуатации, °С	80	75	200	-	400	600

Свойства различных утеплителей

Характеристика	Пенополистирол	Пеноплекс	Плиты из минваты	Керамзит	Газобетон	Пеностекло
Стабильность при эксплуатации (разрушение от времени)	Через 5-10 лет наблюдается охрупчивание и разрушение материала	долговечность более 50 лет	В сухом состоянии время эксплуатации неограничено	Во влажном состоянии дает высолы	Время эксплуатации неограничено	Время эксплуатации неограничено
Экологическая безопасность материала	Выделяет опасные пылевые и газовые компоненты	нетоксичен, не подвержен гниению	Выделяет фенол и формальдегид	Экологически неопасен		
Технологичность применения	Крепится гвоздями, требует жесткого каркаса	пилится, клеится полимерными неорганическим и мастиками, отлично штукатурится	Крепится гвоздями, требует жесткого каркаса		Пилится, клеится полимерными и неорганическими мастиками плохо штукатурится	Сочетается с любыми цементными растворами, пилится, клеится полимерными неорганическими мастиками, отлично штукатурится

В нашей стране широко ведутся работы по пеностеклу, преимущественно в ВУЗах и функционируют промышленные и опытно-промышленные предприятия, но, к сожалению, они функционируют не в полную силу, но, тем не менее, есть в России здания, в которых используется отечественное пеностекло. (рис.3)

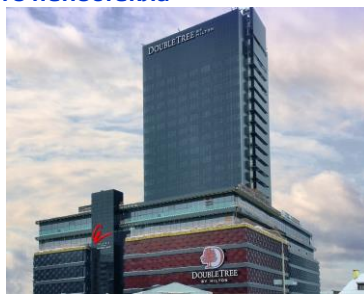
Некоторые реализованные проекты применения отечественного пеностекла



Жилой комплекс "Династия" г.Ярославль



Большая спортивная арена «Лужники»



**Отель «DoubleTree by Hilton Hotel Minsk»
Республика Беларусь, г. Минск**

Рисунок 3 – Некоторые реализованные проекты применения отечественного пеностекла

В названии научно-практической конференции «Наукоемкие технологии и инновации» и секции по пеностеклу входит слово инновации. Что такое инновации? Федеральный закон России о науке и государственной научно-технической политике: **«Инновации»**- введенный в употребление или значительно улучшенный продукт (товар, услуга) или процесс, новый метод продаж или новый организационный метод в деловой практике, организации рабочих мест или во внешних связях.

Согласно ФЗ о науке, единого толкования инновации нет, это приводит к непониманию сути происходящих процессов. Часто слово инновации приравнивается к любому малозначительному усовершенствованию технологического процесса либо промышленного изделия, далеко не достигающего мирового уровня. В «Википедии» слово **«инновация»** – это такой процесс (или результат процесса), в котором частично или полностью используются охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности, и обеспечивается выпуск патентоспособной продукции, товаров или услуг, по своему качеству соответствующих мировому уровню

Термин «инновация» происходит от латинского «novatio», что означает «обновление» (или «изменение»), и приставки «in», которая переводится с латинского как «в направление», если переводить дословно «Innovatio» — «в направлении изменений».

Согласно ФЗ РФ о науке **коммерциализация** научных и (или) научно технических результатов – деятельность по вовлечению в экономический оборот научных или научно технических результатов.

Согласно мнению американских экспертов, **«инновация-изобретение плюс коммерциализация»**, причем вторая часть, заключающаяся в превращении изобретения в промышленное производство или промышленное изделие, является не менее важной, чем первая. Известно, что Китай добился невиданно быстрого экономического роста экономики в основном за счет совершенствования производства, скопированного с современных зарубежных технологий. С помощью более дешевой и имеющейся в избытке достаточно квалифицированной и трудолюбивой рабочей силы там научились готовить изделия с высоким качеством и значительно дешевле, чем в других странах. Однако на этом пути, как полагают специалисты, кроется некий парадокс: такое улучшение производства «убивает» инновации.

В какой мере отечественные разработки по пеностеклу соответствуют инновационному уровню?

Для реализации инновационного бизнеса необходима последовательность:

Инновации → Разработка → Опытно-промышленные испытания → Проектирование → Внедрение

На любом из приведенных этапов может быть включено **патентование**.

Таким образом, необходима защита **интеллектуальной собственности**, то есть патентование. Разработано много патентов по пеностеклу, в том числе в нашем ВУЗе (более 6, но в основном на сырьевые составы и ресурсы). У такого автора, как Щепочкина Ю.А. более 4000 тысяч изобретений, в том числе не один десяток по пеностеклу, но можно ли их назвать инновациями и можно ли по ним создать новую инновационную технологию? В стране практически отсутствуют патенты международного уровня и не только по пеностеклу. Например, по данным годовой статистики Европы(2013г.) зарегистрированы 265 690 заявок на патенты. Лидеры - Европейский союз(35%), США (24%), Япония (20%), Китай(8%) и Корея(6%). Среди европейских стран-заявителей с большим отрывом лидирует Германия(12%). За ней следуют Франция(5%), Швейцария (3%), Нидерланды (3%) и Великобритания (2%). Где же здесь Россия? Наши заявки на патенты составляют меньше одной десятой процента.[2]

Разберем по стадиям, какие есть инновационные разработки в области пеностекла в России:

1.Подбор сырьевой смеси

Как известно, в настоящее время исходным сырьевым материалом является стеклобой на основе силикатных стекол. Но в последнее время гамма сырьевых материалов как природных, так и искусственных, расширена (вулканическое водосодержащее стекло (перлит), порода с содержанием кристаллических фаз и стекла (базальт), вяжущие композиции из дисперсного стекла и высокомодульного щелочно-силикатного вяжущего, бытовые и промышленные отходы силикатных стекол, шлаки, жидкое стекло, цеолит, опока и др.). Учитывая, что вторичные продукты и природные, как правило, нестабильны по химическому составу, насколько эти разработки готовы к промышленному внедрению и какие из них защищены патентами.[5,6]

2.Разновидности пеностекла

Увеличился перечень выпускаемой продукции: блочное пеностекло (блоки, плиты); гранулированное пеностекло – рассыпчатый утеплитель: формованный утеплитель (фасонные изделия – муфты, фитинги, арочные

утеплители и т.д.); крошка или бой пеностекла, пеностеклольный щебень, пеностеклокерамика.

Таблица 2

Свойства различных видов пеностекла

Вид пеностекла	Пеностекольная плита	Пеностекольный щебень	Пеностеклокерамика	Гранулированное пеностекло
Теплопроводность, Вт/м·К	0,05 – 0,07	0,08	0,04-0,08	0,06-0,1
Плотность, кг/м ³	100-300	160	150-300	150-300
Прочность на сжатие, МПа	0,4-3,2	0,3	1,2- 3	0,5-1

3.Химические составы пеностекла

Коренным образом составы пеностекол в нашей стране не изменились. С введением в шихту вторичных продуктов составы изменялись за счет введения дополнительных компонентов из сырьевых материалов. Однако, влияние примесей, как правило, не учитывается, хотя они представляют собой вспомогательные сырьевые материалы. Расширение областей применения пеностекла требует существенного изменения составов исходных стеклообразных продуктов.[5,6]

Таблица 3

Некоторые химические составы стекол для производства пеностекла

Страна	Содержание, % по массе					
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O
Россия	68-72	-	1,5	9	3,5	14
США	40-75	2-15	0-20	5-20	0-10	-
Великобритания	72-74	-	0-2	8-12	-	13-17
Франция	70-72,7	0-3,6	2-7	4,9-7,6	3	14
Индия	71	-	4	7	3	15

Пеностекло FOAMGLAS - это алюмо-силикатное стекло особого состава, полностью неорганическое, без связующих.

4.Технологии

В основном технологии направлены на снижение температуры вспенивания. Появился гидротермальный метод, технологии на основе вяжущих стекол, суспензий, на основе щелочно-силикатного вяжущего. Разработан такой материал как пенокристаллит. Расширился ассортимент изделий. Разработаны покрытия для пеностекла, которые позволили использовать его в качестве облицовочного материала. Появились заинтересованные предприятия в новых видах пеностекла. Вопрос тот же: в какой мере защищена интеллектуальная собственность и на какой стадии находится разработка от исследования до внедрения.[6]

5.Газообразователи

В основном на основе углерода (по сульфатной технологии) и карбонаты, по технологии жидкого стекла, по технологии гидротермального способа, вакуумная технология.

6.Свойства

Пока что все работы ведутся на уровне улучшения свойств. Получено пеностекло с низкой плотностью, менее 100кг/м³. Постепенно пеностекло завоевывает новые позиции.[3]

Таблица 4

Физико-механические свойства пеностекла различных производителей

Вид пено- стекла Свойства	«Неопорм»	ОАО «Гомельстекло»	«Foanglass»	ООО «Пеноситал»	IZOSTEK
Плотность, кг/м ³	160-250	130-160	100-140	120-200	120-210
Теплопроводность, Вт/ (м °С)	0,07-0,087	0,058-0,07	0,040-0,052	0,05 – 0,07	0,045-0,07
Прочность, МПа: при сжатии при изгибе	0,8-2,0 0,5-1,0	0,5-0,8 0,3-0,4	0,4-1,5 0,4-0,5	0,5-1,5 0,4-2,5	0,4-1,6 0,2-0,6
Водопоглощение, %	Данные отсутствуют		Не более 0,5	Не более 0,5	Не более 0,5
Максимальная температура эксплуатации, °С	до 600	до 600	до 600	до 500	до 500

Тем не менее, всех пугает стоимость пеностекла. (табл.5)

Таблица 5

**Стоимость блочного пеностекла
различных производителей**

Название стекла	Пеностекло «Неопорм»	Пеностекло «Foamglass»	ООО «Пеноситал»	IZOSTEK
Цена за м ³ , руб.	30500	29475	18480	19990
Размер блока	550x450x60	600x450 x60	600x450 x60	600x450 x60

Стоимость гранулированного пеностекла различных производителей

Название стекла	ООО «Саитакс»	ЗАО «Модис»	PENOSTEK	ООО «Пеноситал»	ООО "ПроектСтрой Комплекс"
Цена за м ³ , руб.	6500	3700	6300	4600	4518
Размер фракции, мм	0-4	0-5	0-4	5-10	0-6
Плотность, кг/м ³	150	170	150±20	121-150	200

При наличии белого пеностекла разработано цветное пеностекло, применяемое для облицовки фасадов [5].

Следует отметить, что наряду с вышеуказанными материалами все эксперты без исключения называли единственный теплоизоляционный материал, лишенный всех недостатков – это ПЕНОСТЕКЛЮ. При более детальном рассмотрении оказывается, что применение высокоэффективного и технологичного, хотя и дорогого материала, позволяет не только не повысить начальную цену всего объекта, но и сэкономить значительные средства при последующей его эксплуатации

за счет применения в меньших объемах. [8]



Кирпич пустотелый керамический плотностью 1200 кг/м³. Толщина стены 1600 мм



Блок керамзитобетонный плотностью 800 кг/м³. Толщина стены 1100 мм.



Блок пенобетонный плотностью 400 кг/м³. Толщина стены 670 мм.



Блок из пеностекла плотностью 200 кг/м³. Толщина стены 220 мм.

Сравнительная характеристика стоимости утеплителей

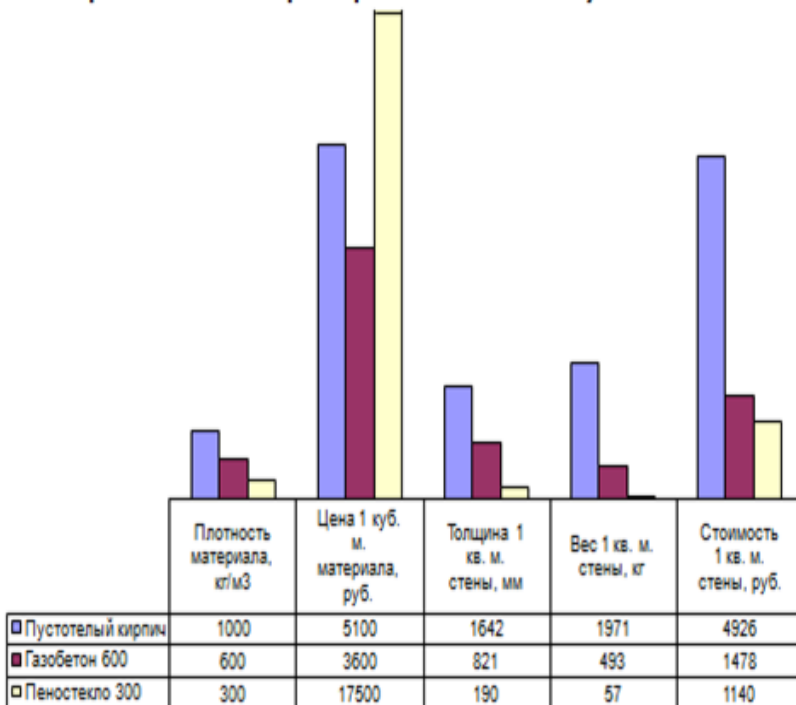


Рисунок 5 – Сравнительная характеристика стоимости утеплителей

Стоимость гранулированных теплоизоляционных материалов

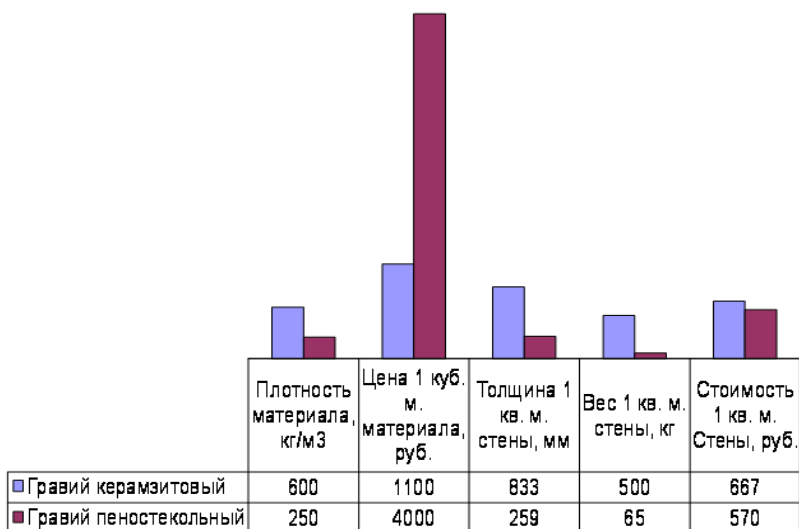


Рисунок 6 – Стоимость гранулированных теплоизоляционных материалов

До недавнего времени керамзитовый гравий не мог конкурировать с гранулированным пеностеклом по теплофизическим характеристикам. Однако в последние годы ситуация резко изменилась в связи с вводом в строй модернизированных производств. В настоящее время массово выпускается керамзитовый гравий с насыпной плотностью 250 кг/м³ и соответствующим коэффициентом теплопроводности 0,05-0,06 Вт/(м*К) и прочностью при сжатии 0,6-0,7 МПа, что не просто приблизилось, а практически совпало с показателями насыпного пеностекла. Также появился новый материал Пеноплэкс, на который тоже следует обратить внимание [9].

В свете изложенного нужно думать не только о вышесказанном, но и думать о продолжении жизни разработок, должно быть патентование, кроме патентования нужна реальность воспроизведения данной технологии с точки зрения стабильности сырья, технологий и свойств, которые требуются для данной области применения - повышенная термостойкость, механическая прочность и др.

Таким образом, отечественные разработки по пеностеклу существенно не отличаются по технологии,- находятся в основном на стадии разработки или производства типа опытно-промышленного. Но каждому разработчику и производителю необходимо решить вопросы новизны, убедиться является ли разработка инновационной, соответствует ли международному патентованию и на какой стадии от инновации до внедрения находится данная разработка.

Список литературы:

1. Минько, Н.И. Пеностекло. Научные основы и технология/ Н.И.Минько, О.В.Пучка, В.С.Бессмертный, Р.Г.Мелконян// -Воронеж: Изд-во: «Научная книга», 2008.-167с
2. Минько, Н.И. Пеностекло. Теплоизоляционные стекломатериалы. Пеностекло/ Н.И.Минько, О.В.Пучка, М.Н.Степанова, С.С.Вайсера// -Белгород: Изд-во БГТУ,2016. 262с
3. Foamglass. Утеплитель из пеностекла. PittsburgcorningEurope. Проспект info@foamglass.ru, www.foamglass.ru
4. Пучка О.В. Композиционный теплоизоляционный материал на основе пеностекла с защитно-декоративным покрытием на лицевой поверхности/ О.В.Пучка, Н.И.Минько, М.Н.Степанова// Стекло и Керамика. 2009. №2. с.3-5.
5. Казьмина, О.В. Физико-химические закономерности получения пенокристаллических материалов на основе кремниземистого и алюмосиликатного сырья// Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: Томск, НИТПУ.- 2010г.
6. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов П.А. // Журнал прикладной химии.- Получение вспененных материалов на основе синтезируемых силикатных стекол. 2013. Т. 86. № 7. С. 1016-1021.
7. Минько, Н. И. Пеностекло – современный эффективный неорганический теплоизоляционный материал [Текст] / Н. И. Минько, О. В. Пучка, Е. И. Евтушенко, В. М. Нарцев, С. В. Сергеев // Фундаментальные исследования. 013. № 6-4. С. 849-854.
8. Об утверждении требований энергетической эффективности зданий, строений, сооружений [Текст]: Приказ от 17 мая 2011 г., № 224 // Министерство регионального развития РФ. – 2011. – 8 с.
9. Зарубина, Л. П. Теплоизоляция зданий и сооружений. Материалы и технологии [Текст]. 2-е изд. / Л. П. Зарубина СПб. : БХВ-Петербург, 2012. 416 с.

РАСШИРЕНИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА

Минько Н.И., д-р. техн. наук, проф.,

Гридякин К.Н., аспирант,

Нарцев В.М., канд. техн. наук,

Булгаков А.С., студент

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Материалом, в наибольшей степени способным удовлетворить требования пожаробезопасности, долговечности и эффективности, является пеностекло. В строительстве плиты из пеностекла применяются для тепловой изоляции наружных и внутренних стен, фасадов и цоколей зданий, полов с повышенными нагрузками, чердаков и чердачных перекрытий, террас «зеленая крыша», паркингов на крышах, скатных крыш. Однако существуют области, где требуется пеностекло с повышенной химической устойчивостью и термостойкостью – в промышленных холодильниках, на кораблях и морских нефтяных терминалах, в качестве фундамента в условиях вечной мерзлоты, в атомной энергетике, где требования к пожаробезопасности особенно жесткие. Пеностекло строительного назначения на основе Na-Ca-Si стекла (тарное, листовое) может выдерживать нагрев до температуры T_g (480-540 °C) без деформации под соответствующей нагрузкой (перепад температур - ΔT), но термостойкость таких составов составляет всего 40-60К[3].

В настоящее время широко начаты исследования областей океанического дна с повышенной температурой. Например, зоны тектонических разломов (температура до 400 °C), где обнаружены особые формы жизни и большое количество полезных ископаемых. В судостроении играет первостепенную роль такое свойство, как **плавучесть**, при сочетании с термостойкостью и высокой химической устойчивостью. Для использования подводных технических средств в таких условиях необходимо защитить аппаратуру и людей от повышенных температур. Поэтому блоки плавучести, которыми обшивается прочный корпус аппарата, должны выдерживать высокие температуры для обеспечения нейтральной плавучести подводного аппарата и гидростатическое сжатие в 65 Мпа [1]. Знание механизмов и объемов повреждаемости блоков плавучести из пеностекла при гидростатическом сжатии является важным при проектировании подводного аппарата и в процессе его эксплуатации для контроля

изменения его подъемной силы. В настоящее время в качестве блоков плавучести применяются сферопластики, но диапазон их применения от -150°C до 150°C . Поэтому при проектировании подводных аппаратов, специалисты обратили внимание на пеностекло.

Теоретически было рассчитано, что для блоков плавучести из пеностекла свойственно при погружении накапливать повреждения, проламывая поры в наиболее слабых местах, в отличие от используемых блоков из сферопластика, у которых есть граница прочности при гидростатическом сжатии. То есть при определенном давлении происходит мгновенная потеря прочности с разрушением всего блока плавучести; при этом небольшое количества влаги накапливается в поверхностных слоях. В строительстве плотность пеностекла и его открытая пористость влияют на конструкционные свойства блока, но не в той мере, как в условиях гидростатического сжатия (рис.1. и рис.2)[2].

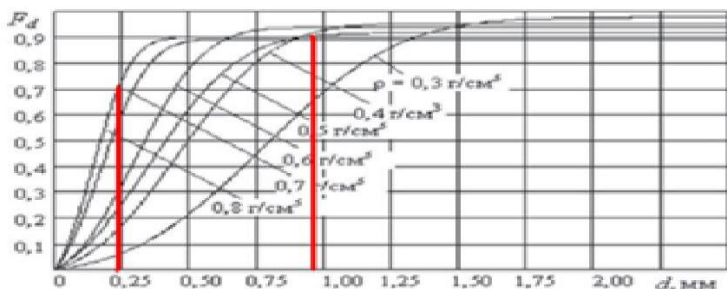


Рисунок 1 – График вероятности распределения диаметров пор для блоков плавучести из пеностекла с разной плотностью

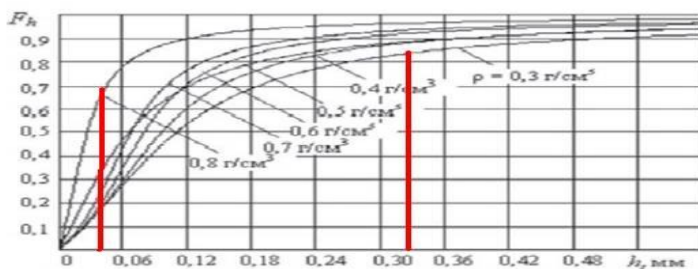


Рисунок 2 – График вероятности распределения толщин стенок граней для блоков плавучести из пеностекла с разной плотностью

Представленные зависимости (рис.1,2) показывают, что для создания блока плавучести требуется пеностекло с определенной

плотностью, диаметром пор и толщиной стенок граней. Наиболее оптимальными являются пеностекла с плотностью 300-700 кг/м³, диаметром пор 0,25-0,75мм и толщиной стенки грани 0,06- 0,36мм, так как при этом значении будет достигаться меньшее значение разрушения от гидростатического давления.

С этой точки зрения мы исследовали имеющиеся у нас образцы пеностекла Foamglass, Гомельского, Владимирского, ячеистое теплоизоляционное стекло с нанодисперсным газообразователем и экспериментальные пеностекла, разработанные на кафедре технологии стекла и керамики БГТУ им.В.Г.Шухова.

В результате установлено, что в первую очередь они не соответствуют по плотности, хотя казалась бы, что для плавучих сооружений необходим материал низкой плотности, так как при данной плотности внутренняя полость ячейки превращается из сферической в многогранную. Данными плотностями обладают экспериментальные пеностекла специального назначения. (табл.1,рис.3)

Таблица 1 – Характеристика свойств некоторых образцов пеностекла различных производителей и экспериментальных пенокристаллических материалов

Название стекла/ характеристики	Ячеистое теплоизоляционное стекло с нанодисперсным газообразователем*	Пеностекло «Неолор»	Пеностекло ОАО «Гомельстекло»	Пеностекло «Foamglass»	30% S _{max} + 70% ЗТ*	40% S _{max} + 60% ЗТ*
Плотность, кг/м ³	190	150	180	120	360	340
Пористость (средний размер пор), мм	0,6	0,2	1,2	0,8	0,4	0,36
Средняя толщина стенок граней, мм	0,2	0,2	0,4	0,09	0,16	0,14
Водопоглощение (по объему), %	6,1	1,9	7,3	5,2	4,4	3,2
Прочность на сжатие, МПа	1,6	0,8- 2,5	0,8- 3,0	0,4- 1,6	3,2	3,4

*Экспериментальные пеностекла, ЗТ-зеленая тара (табл.1)

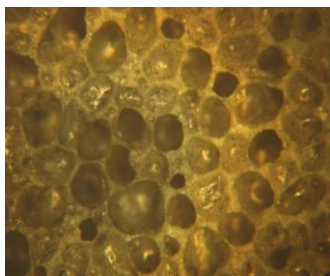


Рис.3а Пеностекло 40% Simax
Гомельстекло
+ 60% ЗТ

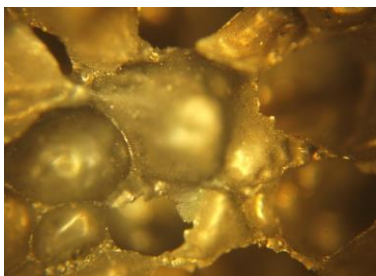


Рис.3б Пеностекло

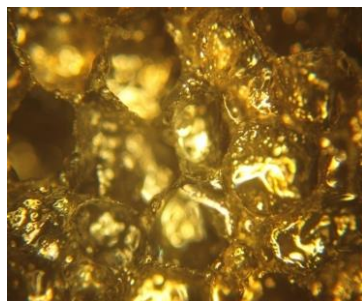


Рис.3в Пеностекло Неопорм

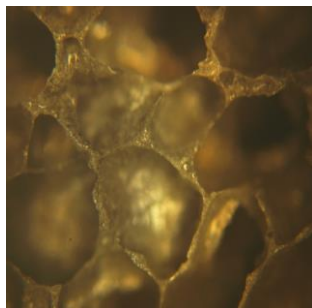


Рис.3г Пеностекло с

нанодисперсным газообразователем

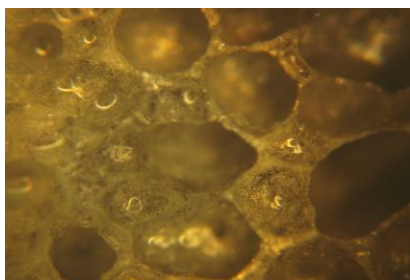


Рис.3д Пеностекло Foamglass

Таким образом, есть области применения, которые требуют особого подхода к технологии производства и свойствам пеностекла,- толщина стенок граней, диаметр пор, соотношение

диаметра пор и толщин стенок граней при определенной плотности пеностекла. Образцы известных мировых производителей таких как Foamglass(рис.3д), Неопорм(рис.3в) и экспериментальное ячеистое теплоизоляционное стекло с нанодисперсным газообразователем (рис.3г) удовлетворяют этим требованиям, за исключением низкой плотности, а образец пеностекла Гомельского производства(рис.3б) не соответствует как по диаметру пор, так и по толщине стенок граней. Образец, полученный на основе стекла марки Simax соответствует требованиям блоков плавучести.

Список литературы:

1. Соломонюк Н.С. Повреждаемость блоков плавучести из пеностекла для подводных аппаратов / Н.С. Соломонюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2011 № 4(52). С. 43-47.
2. Атрощенко С.А. Разрушение сферопластика при статических и динамических нагрузках / С.А. Атрощенко, С. И. Кривошеев, Ю.В. Петров, А.А. Уткин, Г. Д. Федоровский // Журнал технической физики. 2002. Т. 72, вып. 12. С. 54-58.
3. Минько Н.И. Пеностекло. Научные основы и технология. / Н.И. Минько и др. Воронеж: Научная книга, 2008. 168 с.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ПОРОД, ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ

**Минько Н.И., д-р техн. наук., проф.,
Добринская О.А., инженер**

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Стремительное развитие стекольной промышленности, в настоящее время, привело к актуализации вопросов, связанных с развитием технологий стекловарения. Одним из которых, является вопрос применения нетрадиционных сырьевых материалов. В качестве которых возможно использование высококремнеземистых аморфных пород, поскольку как сырье они сочетают в себе ряд ценных качеств и открывают широкие перспективы развития и совершенствования сырьевой базы [1].

Традиционная технология производства различных видов стекол базируется на использовании, в качестве основного компонента, кристаллического кремнезема, который вводится в состав стекольных шихт, в основном, кварцевыми песками. Стекольные кварцевые пески содержат более 95 мас.% SiO_2 и стекловарение, при этом, представляет собой сложный пятистадийный процесс превращения шихты, под действием высоких температур, в жидкую стекломассу, при котором происходят сложные химические, физические и физико-химические процессы.

В связи с известными трудностями стекловарения традиционных шихт на основе кварцевых песков, идет постоянный поиск сырьевых материалов, содержащих в своем составе аморфный кремнезем и его соединений, образуемых в результате переработки аморфных горных пород осадочного и вулканического происхождения. К высококремнистым породам вулканического происхождения относятся обсидианы, перлиты, пехштейны; некоторые из них использовались, начиная с глубокой древности. В группу кремнистых аморфных горных пород осадочного происхождения входят осадочные и вулканно-осадочные породы, состоящие в основной массе из опалового кремнезема, обычно в той или иной степени раскристаллизованного. Это с одной стороны, тонкопористые породы, сложенные преимущественно кремнеземистыми скелетами (или их обломками) диатомей, радиолярий, силикофлагеллат, спикулами губок и др. или мельчайшими

опалкристиобаллитовыми частицами (нередко глобулярного строения); с другой – плотные породы, кремнезем которых представлен мелкокристаллическим кварцем и халцедоном [1,2].

Содержание аморфного кремнезема в составах этих природных стекол находится в диапазоне 70-90 мас.% [1].

Значительным преимуществом аморфных гонных пород является наличие в них активной аморфной кремнекислоты, а ключевым преимуществом – тонкодисперсная структура.

Аморфные вещества, как правило, имеют повышенную реакционную способность. Этому способствует то, что частицы аморфных материалов разрыхлены трещинами, каналами и внутренними полостями. Российская Федерация располагает практически неисчерпаемыми ресурсами аморфных кремнеземсодержащих горных пород [1]. Но, несмотря на огромные запасы, это сырье не пользуется большой популярностью в стекольном производстве. Одной из причин является непостоянство химического состава.

Целью проведенного исследования являлось проведение сравнительного анализа различных аморфных разновидностей кремнезема, результаты которого в дальнейшем могут быть использованы для разработки технологии приготовления стекольных шихт.

Для работы было выбрано четыре вида аморфных разновидностей: трепел, опока, перлит, диатомит. Химические составы этих пород в зависимости от месторождений колеблются в пределах, представленных в таблице 1 [2-4].

Таблица 1 – Химические составы природного аморфного кремнеземистого сырья

Сырье*	Содержание оксидов, мас.%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
1	35,3-86,7	2,5-11,6	0,3-3,4	0,4-31,2	0,2-1,6	0,85-2,1	до 0,5	до 0,2
2	52,1-91,4	2,5-15,4	1,0-5,0	0,43-17,1	до 2,48	0,6-4,0	0,1-1,0	до 0,2
3	68,5-75,3	11,2-16,3	до 3,0	0,5-2,0	до 1,0	1,5-4,0	2,0-6,2	0,1-0,5
4	73,0-90,0	3,3-7,5	2,0-5,2	до 0,6	0,6-1,7	до 1,0	до 0,5	до 0,3

*1 – Трепелы; 2 – Опоки; 3 – Перлиты; 4 - Диатомиты

Из химического анализа стало видно, что составы представлены главным образом стеклообразующим оксидом SiO_2 , промежуточным оксидом Al_2O_3 и модификаторами (Fe_2O_3 , RO , R_2O).

Перлит характеризуется повышенным содержанием Al_2O_3 и может быть использован в производстве крупнотоннажного стекла (листовое, тарное и т.д.) в качестве алюмосодержащего сырья, но необходимо учитывать повышенное содержание Fe_2O_3 (1,19%). В диатомите наблюдается повышенное содержание железа (2,42%). Это дает возможность применения исследуемых материалов в производстве коричневой и зеленой стеклянной тары, эмалей, глазурей и т.п.

По данным химического анализа, выбранные материалы имеют многокомпонентные составы (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты химического анализа материалов

Сырье	Содержание оксидов, мас.%							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2
Трепел	91,96	4,17	1,24	0,259	1,8	0,307	0,0732	0,077
Опока	93,6	2,57	1,44	0,235	1,27	0,458	0,183	0,083
Перлит	73,39	15,05	1,19	0,436	0,79	2,97	5,74	0,074
Диатомит	89,23	4,93	2,42	0,164	2,06	0,573	0,3	0,119

Анализ рентгенограмм исходных аморфных кремнистых пород показали, что наибольшей кристалличностью обладают трепел и опока. Для перлита характерна аморфизация породы (рис.1 а-в). При расшифровке рентгенограмм было установлено, что эти породы содержат кристаллический кварц, но определяется он в небольшом количестве только на рентгенограмме трепела.

Рентгенофазовый анализ диатомита показал, что аморфная составляющая представлена разновидностью опала, которая выражена дифракционными отражениями с размытыми максимумами в области малых и средних углов на рентгенограмме приведенной на рис.1г, кристаллическая же составляющая представлена примесью кварца [4].

В процессе дифференциально-термического анализа зафиксировано, что для трепела и опоки характерен эндотермический эффект при $t=100^\circ\text{C}$ соответствующий потере молекулярной воды (рис.4 а,б). Для перлита резко выраженных эндо- и экзотермических эффектов не наблюдается (рис. 4в).

На кривой диатомита наблюдается два эндоэффекта, в низкотемпературной области с максимумом $91,7^\circ\text{C}$, соответствующий

удалению адсорбционной воды, и при 776,3°C – полиморфному превращению присутствующего в диатомите кварца.

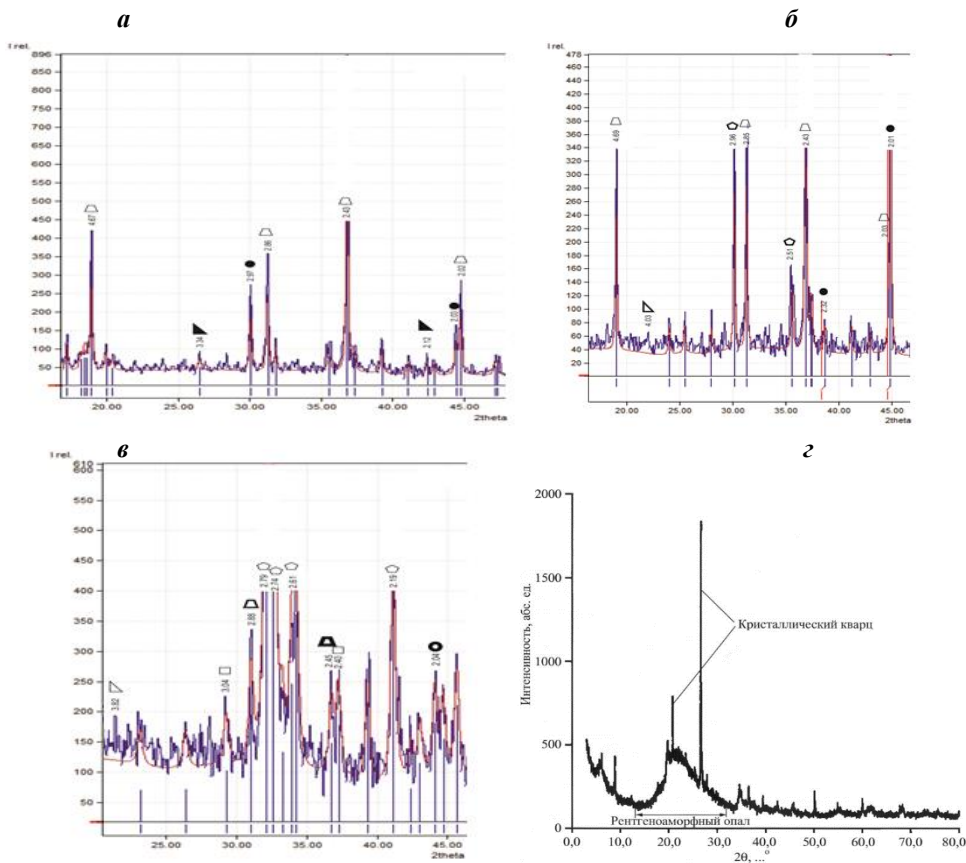


Рисунок 1 – Рентгенофазовый анализ пород Δ - шпинель; \square - $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$; \blacktriangle - SiO_2 кварц; ∇ - кристобалит; \bullet - N_2O ; \blacktriangle - MgO_4 ; \circ - MgO_3 :
 а – трепела; б – опоки; в – перлита; г – диатомита
 Инзенского месторождения (по данным Научно-технологического центра, г. Инза)

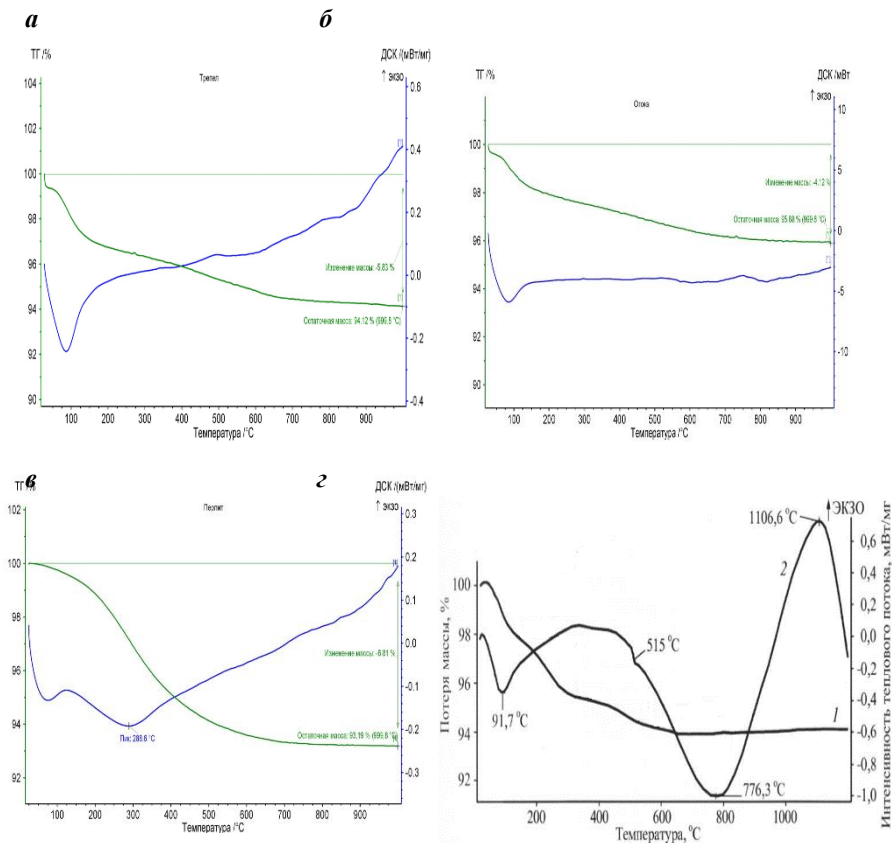


Рисунок 4 – Кривые ДТА: *а* – трепела; *б* – опоки; *в* – перлита; *г* – диатомита.

Исследование растворимости. Все природные разновидности аморфного кремнезема, отличающиеся высокой дисперсностью, легко реагируют не только с едкими щелочами, но и их растворами, особенно при нагревании и под давлением. Однако упрощение аморфных разновидностей кремнезема для получения стекла по сухому способу представляется невозможным из-за сильного распыления при шихтовке и большому уносу пылевидных частиц в процессе варки. Поэтому их целесообразно использовать только для получения шихт по мокрому способу [5].

Исследование растворимости проводилось с точки зрения выявления наиболее реакционного материала при получении стеклообразных продуктов в автоклаве по гидротермальной технологии.

Испытание материалов на щелочестойкость заключалось в обработке проб трепела, опоки и перлита 10%-ным раствором NaOH в течение одних суток, с последующими операциями фильтрования и сушки. Процесс сопровождался изменением массы и химического состава исходных материалов (таб. 3 и 4).

Таблица 3 – Изменение массы исходных материалов

Материал	Масса исходного материала, г	Масса материала после обработки, г	Изменение массы, %
Трепел	5,0	4,23	(-) 15,4
Опока	5,0	4,47	(-) 10,6
Перлит	5,0	5,37	(+) 7,4

Таблица 4 – Результаты химического анализа материалов до и после обработки

Материал	Компоненты, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂
Трепел	91,96	4,17	1,24	1,8	0,307	0,259	0,0732	0,077
Трепел*	56,66	5,45	3,07	2,88	0,442	0,467	30,53	0,173
Опока	93,6	2,57	1,44	1,27	0,458	0,235	0,183	0,083
Опока*	76,94	3,01	2,03	1,55	0,516	0,286	15,36	0,127
Перлит	73,39	15,05	1,19	0,79	2,97	0,436	5,74	0,0742
Перлит*	66,84	12,71	0,976	0,68	1,99	0,346	16,09	0,0651

* - химический состав сухого материала после обработки в 10%-ном растворе NaOH

Результаты показали, что осадок перлита даже при комнатной температуре прореагировал с NaOH с образованием аморфной фазы и характеризуется повышенным содержанием Na₂O до 16% и полностью перешел в аморфное состояние.

В трепеле после сушки наблюдается увеличение содержания Na₂O до 30%. Увеличение содержания в химическом составе Na₂O, так же наблюдается и для опоки.

На рентгенограммах образцов трепела и опоки, полученных после обработки в растворе 10%-ного NaOH наблюдается образование α -кварца (рис. 5,6). На рентгенограмме перлита образования α -кварца не наблюдается (рис.7).

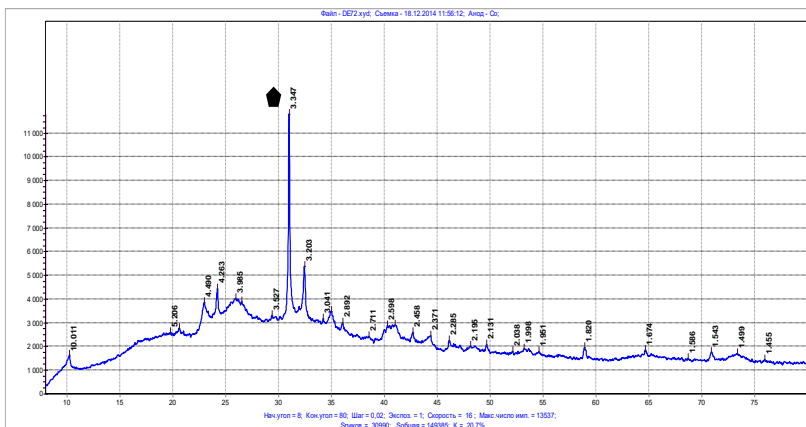


Рисунок 5 – Ренгенограмма трепела после обработки в растворе 10%-ного NaOH: \blacklozenge – α -кварц

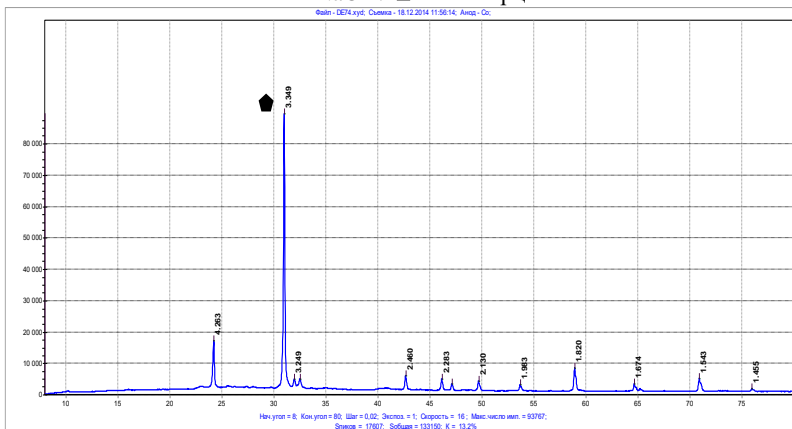
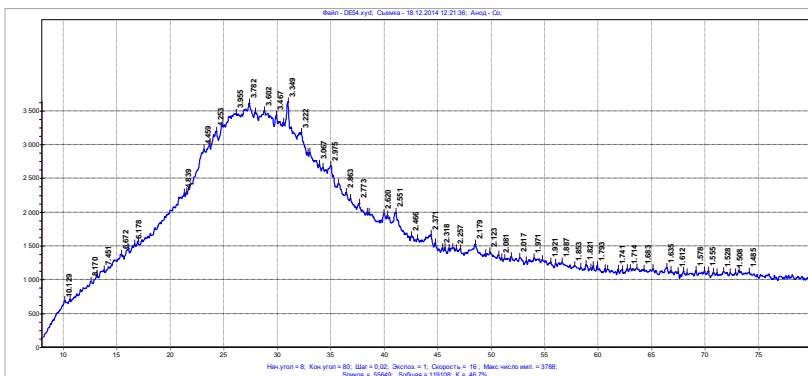


Рисунок 6 – Ренгенограмма опоки после обработки в растворе 10%-ного NaOH: \blacklozenge – α -кварц



5. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло (получение, свойства и применение). М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. 443с.
6. Субботин Р.К. Вспененные изоляционные материалы на основе аморфного кремнеземсодержащего сырья – Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук по спец. 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Москва, 2013. 16с.
7. Современные проблемы промышленного стекловарения. Избранные труды Н.А. Панковой. М.: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005, 323с.

ОБРАЗОВАНИЕ РАСПЛАВОВ В КЛИНКЕРНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ Na_2O

Мишин Д.А., канд. техн. наук, доц.,

Ковалев С.В., инженер,

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Чекулаев В.Г.

ООО «Спутник»

Современные пылеулавливающие системы, устанавливаемые на вращающихся печах цементного производства, характеризуются высокой степенью очистки газового потока. Уловленную пыль, обогащенную R_2O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), возвращают обратно в печь. Вследствие этого во вращающейся печи возникает накопление солей щелочных металлов [1], содержание которых до зоны спекания может превысить 2-4%.

Влияние солей щелочных металлов (R_2CO_3 , R_2SO_4 , RCl) на процессы клинкерообразования изучено в достаточно широких температурных интервалах. В низкотемпературных областях в их присутствии происходит ускорение процесса декарбонизации посредством образования двойных солей, которые плавятся с разложением, выделяя оксид кальция и углекислый газ при 810-830°C [2]. Формирование белита при наличии солей щелочных металлов может завершиться уже при 845-1100°C [1]. В высокотемпературных областях (более 1300°C) в присутствии R_2O наблюдается замедление синтеза алита вследствие повышения вязкости и возникновения микроликвации клинкерного расплава [3]. Процессы, протекающие в интервале температур 1100-1300°C являются недостаточно изученными. Содержание 2-4% R_2O позволяет учитывать его как компонент клинкерной системы. Следовательно, в присутствии R_2O температура появления клинкерного расплава будет иной.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния R_2O на появление расплавов в клинкерных системах.

В экспериментах использовали сырьевую смесь ЗАО «Белгородский цементный завод», характеристика которой представлена в таблице 1. Воздействие солей натрия подобно воздействию солей калия [4], кроме того натриевые соли менее склонны возгонке [5]. Поэтому для моделирования накопления солей щелочных металлов в сырьевую смесь вводили реактив Na_2CO_3 квалификации «ч» в количестве 1,42% Na_2O ,

что в сумме с уже имеющимися в смеси Na_2O и K_2O составляет 2,2%. Все концентрации взяты в массовых процентах по прокаленному веществу. Добавки вводились сверх 100%.

Таблица 1 – Характеристика высушенного шлама ЗАО «Белгородский цементный завод»

Химический состав, %									
ПП П	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	Проч.
34,8	14,2 3	3,59	2,78	43,1 2	0,6	0,4	0,11	0,0 9	0,37
Модульные характеристики									
КН				п			р		
0,91				2,23			1,29		

Для установления влияния Na_2O на образование расплавов в клинкерной системе применяли: 1) дифференциально-термический анализ с помощью прибора синхронного термического анализа STA-449F1 (скорость набора температуры 2,5 К/мин, масса навески материала 20 мг); 2) рентенофазовый анализ с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA; 3) определение содержания свободного оксида кальция в клинкере этилово-глицератным и сахаратным методами [6]. С целью изучения кинетики усвоения свободного оксида кальция в присутствии Na_2O из смесей, представленных в таблице 2, формовали таблетки $m \approx 15$ г и обжигали в лабораторной печи при 1250, 1300, 1350, 1400°C со временем изотермической выдержки 20 минут. Скорость нагрева печи составляла 10°C/мин.

Таблица 2 – Влияние солей щелочных металлов и плавикового шпата на содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ при обжиге сырьевой смеси

№ смеси	Добавка	Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$, % при температурах обжига			
		1100° С	1200° С	1300° С	1400° С
1	Без добавок	30,29	23,73	6,22	1,32
2	1,42% Na_2O	25,06	17,82	6,32	1,86
3	0,73% CaF_2	28,98	13,65	2,41	0,09
4	1,42% Na_2O +0,73% CaF_2	25,28	19,95	11,93	2,18

5	1,42%Na ₂ O+0,73%CaF ₂ *	25,06	15,38	4,40	0,59
---	---	-------	-------	------	------

* – фторид кальция введен «раздельным» способом.

Для определения влияния Na₂O на тепловые эффекты клинкерообразования провели дифференциально-термический анализ смесей, представленных в таблице 2. У сырьевой смеси без добавок (смесь №1) образование основной массы клинкерного расплава происходит при температуре 1307°С (рис. 1 а), которая ниже температуры образования клинкерной эвтектики 1338°С. Вероятно это обусловлено наличием в смеси №1 примесей, понижающих температуру появления расплава. При вводе в смесь 1,42% Na₂O (смесь №2) появление расплава происходит при 1228 и 1255°С (рис. 1 б). Однако исследование кинетики усвоения свободного оксида кальция (табл. 2) позволяет сказать, что раннее появление расплава в присутствии Na₂O не способствует более полному усвоению свободного оксида кальция при 1400°С. В смеси №2 в интервале температур 1100-1200°С (до появления основного клинкерного расплава) наблюдается увеличение степени усвоения CaO_{св.}, а в интервале температур 1300-1400°С – уменьшение по сравнению со смесью №1.

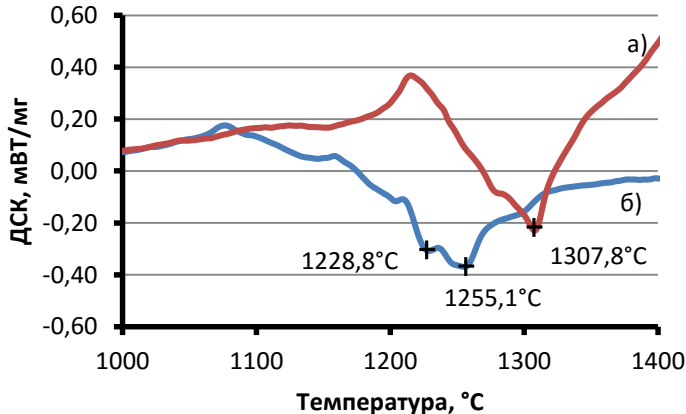


Рисунок 1 – Фрагмент кривой ДСК сырьевой смеси ЗАО «Белгородский цементный завод»: а) без добавок; б) с вводом 1,42% Na₂O

Вероятно, это происходит ввиду того, что появившиеся расплавы должны отличаться значительным содержанием R₂O, не связанного с анионами Cl⁻ и SO₄²⁻. Образование алита из расплава в таких условиях протекает медленно. Аналогичная ситуация возможна во вращающихся

печах, т.к. особенностью сырьевой базы РФ является превышение содержания R_2O над содержанием анионов, необходимых для связывания щелочных оксидов в нейтральные соли. Например, для сырьевой смеси ЗАО «Белгородский цементный завод» (Табл. 1.) содержание несвязанных в сульфаты Na_2O и K_2O составит 0,62% по прокаленному веществу.

Таким образом, при 1228 и 1255°C имеются низкотемпературные расплавы, но процесс образования алита в них затруднен высоким содержанием R_2O . Поэтому для интенсификации образования алита в данных расплавах было решено частично нейтрализовать R_2O плавиковым шпатом. Для этого в исходную сырьевую смесь совместно ввели 1,42% Na_2O и 0,73% CaF_2 (смесь №4). Обжиг полученной смеси проводили при тех же условиях.

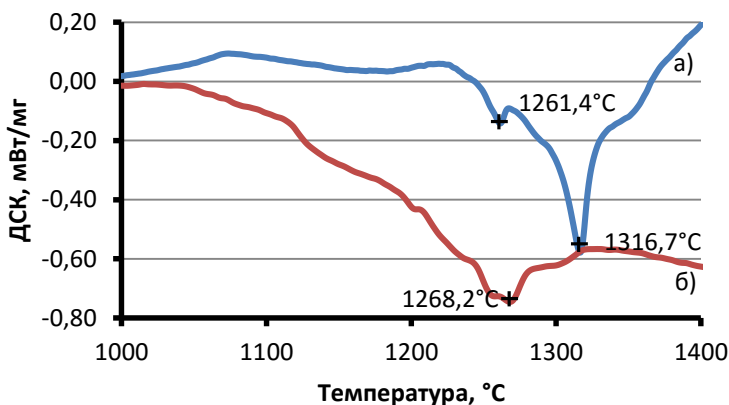


Рисунок 2 – Фрагмент кривой ДСК сырьевой смеси ЗАО «Белгородский цементный завод»: а) с вводом 0,73% CaF_2 ; б) с совместным вводом 1,42% Na_2O и 0,73% CaF_2 .

Дифференциально-термический анализ показал, что в смеси №4 формирование основной массы расплава происходит при 1268°C (рис. 2б), что также ниже, чем в сырьевой смеси №1 (рис. 1а). Однако усвоение свободного оксида кальция в образцах из такой смеси происходит хуже, чем в смесях без минерализатора (смеси №1 и №2, табл. 2).

В случае ввода только плавикового шпата (смесь №3) расплав появляется при 1317°C (рис 2а), и наблюдается самое низкое значение $CaO_{св.}$ при 1400°C. В смеси этого состава также наблюдается

незначительный эндоэффект при температуре 1261°C. Вероятно это вызвано присутствием в смеси №3 примесей Na₂O, так как температура появления данного эндоэффекта схожа с температурой появления эндоэффекта (1268°C) в смеси с совместным вводом Na₂O и CaF₂.

На основании вышесказанного можно заключить, что в случае ввода плавикового шпата в присутствии Na₂O образующийся при 1268°C расплав, не способствует интенсивному образованию алита. Т.е. плавиковый шпат становится недостаточно неэффективным как минерализатор. Образование расплавов при 1228 и 1255°C не происходит. Следовательно, необходимо попытаться нейтрализовать R₂O с сохранением расплавов, образовавшихся при 1228 и 1255°C. С этой целью минерализатор необходимо подать в область уже сформировавшихся расплавов, либо непосредственно перед ней. Для достижения поставленной задачи использовали «раздельный ввод минерализатора» [7].

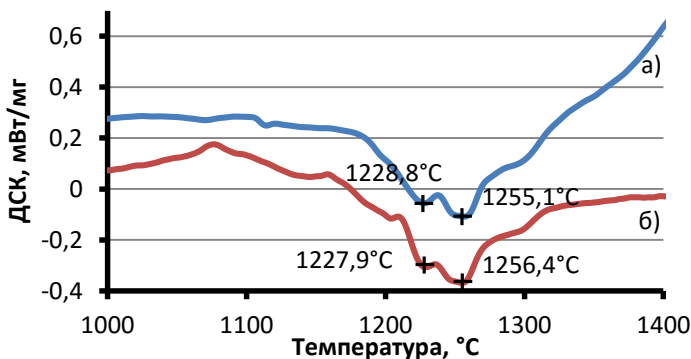
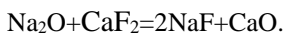


Рисунок 3 – Фрагмент кривой ДСК сырьевой смеси ЗАО «Белгородский цементный завод»: а) с вводом 1,42% Na₂O; б) с 1,42% Na₂O и «раздельным вводом» 0,73% CaF₂.

Дифференциально-термический анализ показал, что при «раздельном вводе» плавикового шпата в присутствии Na₂O (смесь №5) температура появления расплавов соответствует температуре появления расплавов в смеси №2, в которую вводили только Na₂O (рис. 3а, б). На рентгенограммах полученных при обжиге смеси №5 образцов обнаруживается соединение NaF (рис. 4), возникающее в результате реакции:



NaF является более активным минерализатором, чем фторид кальция [8]. Нейтрализация R_2O в расплаве и модифицирование его свойств фторидом натрия способствуют протеканию синтеза алита. Это подтверждается более полным усвоением свободного оксида кальция в смеси с отдельным вводом CaF_2 (смесь №5) при $1400^\circ C$ (табл. 2). Содержание $CaO_{св.}$ в этой смеси составляет 0,59%, что меньше, чем в смесях без минерализатора (№1 - $CaO_{св.}$ = 1,32%, №2 - $CaO_{св.}$ = 1,86%) и в смеси с совместным вводом Na_2O и CaF_2 (№4 - $CaO_{св.}$ = 2,18%).

Таким образом, с помощью «раздельного ввода» минерализатора в присутствии Na_2O достигается получение при 1228 и $1255^\circ C$ расплавов, в которых возможен процесс образования алита.

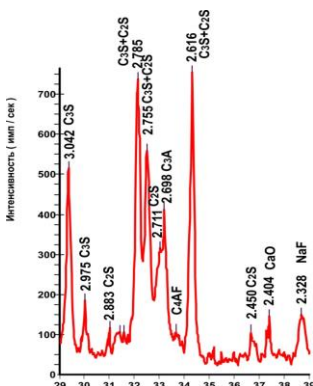


Рисунок 4 – Фазовый состав клинкера, полученного обжигом при $1300^\circ C$ смеси с вводом 1,42% Na_2O и «раздельным вводом» 0,73% CaF_2 .

Выводы:

1. Наличие в сырьевой смеси повышенного содержания Na_2O обуславливает появление расплавов при 1228 и $1255^\circ C$. Данные расплавы содержат значительное количество Na_2O и поэтому синтез алита в них замедляется.

2. При нейтрализации Na_2O путем ввода плавикового шпата непосредственно в смесь основная масса расплава возникает при $1268^\circ C$. Синтез алита в таком расплаве происходит медленно. Т.е. эффективность минерализатора в присутствии Na_2O снижается.

3. Нейтрализация Na_2O плавиковым шпатом помощью «раздельного ввода минерализатора» позволяет сохранить образование расплавов при 1228 и $1255^\circ C$. В данных нейтрализованных расплавах значительно интенсифицируется процесс образования алита, что позволяет завершить

процессы клинкерообразования уже в интервале температур 1300-1400°С.

Список литературы:

- 1 Классен В.К. Обжиг цементного клинкера / Красноярск: Стройиздат, Красноярск, отд., 1994. 323 с.
- 2 Лугинина И.Г. Избранные труды / Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. 302 с.
- 3 Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. / Стройиздат; МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1993. 328с.
- 4 Бойкова А.И. Актуальные вопросы влияния примесей на минералогию клинкеров и кристаллохимию клинкерных фаз // Цемент. 1989. № 2. С. 14-16.
- 5 Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности / М.: Изд-во лит. по строительству, 1963. 198 с.
- 6 Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов: учеб. пособие для химико-технологических спец. вузов / М.: «Высш. школа», 1973. 504 с.
- 7 Мишин Д.А., Ковалев С.В., Чекулаев В.Г. Причина снижения эффективности действия минерализаторов обжига портландцементного клинкера // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. №5, 2016. С. 161-166.
- 8 Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В. Белый портландцемент / под ред. А.П. Зубехина. Ростов н/Д: Ред. ж. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион», 2004. 264 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ СТЕКЛОБОЯ И СТЕКЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КАЗАХСТАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННО- КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА-ПЕНОСТЕКЛА

**Монтаев С.А., д-р. техн. наук, проф.,
Таскалиев А.Т., магистр техн. наук,
Адилова Н.Б., канд. техн. наук, доц.,
Монтаева А.С., магистр техн. наук**

*Западно-Казахстанский аграрно-технический
университет им. Жангир хана*

Актуальность научно-экспериментальных работ в этом направлении продиктовано следующими основными предпосылками:

- в Республики Казахстан принять закон (№ 541-IV от 13 января 2012 года) «Об энергосбережении и повышении энергоэффективности»;
- реализуется проект Правительства Республики Казахстан под программу развития Организации Объединенных Наций и Глобального Экологического фонда «Энергоэффективное проектирование и строительство жилых зданий»;
- реализуется программа модернизации жилищно-коммунального хозяйства Республики Казахстан на 2011 — 2020 годы.

Анализ рынка строительных материалов позволяет заключить, что наибольший спрос существует в настоящее время на теплоизоляционные материалы, причем следует ожидать стабильного роста именно этого сектора промышленности строительных материалов. Например, объем выпуска теплоизоляционных материалов на 1000 жителей составляет в Швеции 600 м³, США 500 м³, в Финляндии 420 м³, в России 90 м³, в то время как в Казахстане аналогичные материалы не производятся.

Одним из уникальных теплоизоляционных материалов является пеностекло. Материал применяется для тепло- и звукоизоляции, может выпускаться в виде жестких блоков, плит, гранул и крошки. Исключительные свойства пеностекла позволяют использовать его в тех случаях, когда никакой иной теплоизоляционный материал не может обеспечить соответствие техническим требованиям и мерам безопасности. Пеностекло единственный материал, разрешенный для использования на атомных электростанциях.

Заслуживает огромного внимания научные разработки Российских ученых [1-13], посвященных усовершенствованию технологических процессов производства пеностекла и использования их в качестве

эффективных теплоизоляционных и конструкционных материалов в строительстве.

В работе ученых А.А. Кетова и А.В. Толмачева [14] приведен обширный анализ научных исследований ведущих ученых и текущее состояние промышленного внедрения передовых технологии производства пеностекла на территории Российской Федерации. По мнению авторов, главными причинами, тормозящих развитие производства пеностекла на территории РФ являются:

- высокие энергетические затраты на технологические процессы (помол, термообработка);
- высокие цены на сырьевые материалы;
- отсутствие усовершенствованных технологий пеностекла, адаптированных к реальным экономическим затратам, с целью получения конкурентоспособного пеностекла на рынке теплоизоляционных материалов.

Одним из выходов из сложившейся ситуации авторы считают разработку технологии ячеистого материала – аналога пеностекла, сущность которой заключается в совмещении свойств теплоизоляции с другими – конструкционными или облицовочными.

В Республике Казахстан имеются огромные запасы кремнезема и стеклосодержащего силикатного сырья, в виде кварцевого песка, стеклобоя, а также металлургических, фосфорных гранулированных шлаков, состоящих на 90 – 95 % из стеклофазы [15]. Эти материалы являются готовыми силикатными сырьевыми ресурсами для производства пеностекла. Кроме того, Казахстан имеет богатый запас сравнительно недорогих энергоносителей (газ, мазут), что позволяет в перспективе наладить производство конкурентоспособного пеностекла.

Для этого требуются теоретические и экспериментальные исследования по их переработке с целью создания отечественной энерго- и ресурсосберегающей технологии производства пеностекла.

В связи с этим, целью нашей работы является исследование возможности получения пеностекла на основе стеклобоя в композиции с гранулированным доменным шлаком, совмещающую теплоизоляционные свойства с конструкционными.

В качестве объекта исследования выбран доменный гранулированный шлак Карагандинского завода АО «Алселор Миттал Темиртау» г.Темиртау.

Гранулированный металлургический шлак представляет собой зернистый материал серого цвета. Модуль крупности 3,9 - 4,1.

Таблица 1 - Химический состав доменного гранулированного шлака

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас.%												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	FeO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	TiO ₂	SrO	п.п.п.
Доменный гранулированный шлак Карагандинского завода АО «Алселор Миттал Темиртау»	40,62	16,24	0,19-0,52	42,11	0,43	5,33-10,39	1,66	0,36-1,5	0,42-1,32	-	0,62-0,88	0,11-1,37	0,92

Резкое охлаждение шлакового расплава в процессе грануляции обуславливает в основном его стекловидное строение. Содержание стеклофазы в них составляет 65-97%.

Закристаллизованная часть шлака в основном представлена псевдоволластонитом α -CaO*SiO₂ с показателями преломления $n_g=1,652\pm 0,0015$, $n_p=1,608\pm 0,0015$.

Частицы доменного гранулированного шлака в естественном виде пронизаны микро и макропорами. Причем микропористость шлака сохраняется даже в тонких частицах после помола, что подтверждается данными электронной микроскопии.

В качестве основного сырья использовалась бой оконного стекла, образующихся при производстве стеклопакетов на базе ТОО «Стеклосервис». Ежегодный выход стеклобоя только на данном предприятии составляет более 1500 тонн в год [16].

Стеклобой подвергался предварительному дроблению в лабораторной щековой дробилке до образования кусков 5 – 15мм для последующего помола в лабораторной шаровой мельнице.

Для достижения поставленных целей были составлены несколько шихтовых состава по композиционной системе: порошок стеклобоя - доменный гранулированный шлак.

Проведение научно-экспериментальных работ осуществлялось в следующей последовательности:

- дробление стеклобоя в лабораторной щековой дробилке;
- дозирование дробленного стеклобоя с помощью электронных весов, согласно выбранной области экспериментальных исследований;
- дозирование доменного гранулированного шлака с помощью электронных весов согласно выбранной области экспериментальных исследований;

- дозирование газообразователя - мела с помощью электронных весов согласно выбранной области экспериментальных исследований;
- загрузка дозированных сырьевых материалов в шаровую мельницу для проведения совместного помола;
- совместный помол композиций в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 3500 см²/г;

Удельная поверхность контролировалась путем просеивания через сито № 0,063;

- полученный композиционный стеклопорошок засыпался в жаростойкие металлические формы в виде плиты размером 100x100x10мм, в виде балочек с размерами 160x40x40мм и в виде куба 100x100x100мм;

- после засыпки жаростойкие металлические формы подвергались термообработке по специально разработанному режиму в муфельной электрической печи;

Полученные лабораторные образцы пеностекла подвергались испытаниям для определения физико-механических свойств.

Результаты исследования физико-механических свойств пеностекла с использованием гранулированного доменного шлака приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Физико-механические свойства пеностекла

Составы сырьевой композиции для пеностекла	Вид добавки, масс. %	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность, МПа		Коэффициент теплопроводности, Вт/мхК
			при сжатии	при изгибе	
Стеклопорошок с удельной поверхностью 3500 см ² /г – 97%, мел - 3,0 %	-	400	6,3	0,7	0,069
Стеклопорошок с удельной поверхностью 3500 см ² /г - 96%, мел - 3,0 %	Доменный гранулированный шлак - 1%	400	10,2	1,6	0,071
Стеклопорошок с удельной поверхностью 3500 см ² /г - 95%, мел - 3,0 %	Доменный гранулированный шлак - 2%	450	11,3	1,8	0,073
Стеклопорошок с удельной поверхностью 3500 см ² /г - 94%, мел - 3,0 %	Доменный гранулированный шлак - 3%	620	12,4	2,1	0,074
Стеклопорошок с удельной поверхностью 3500 см ² /г - 92%, мел - 3,0 %	Доменный гранулированный шлак - 5%	650	15,2	2,3	0,075

Анализ полученных результатов научно – экспериментальных работ показывает, что с добавлением доменного гранулированного шлака наблюдается стабильный рост прочностных показателей образцов – пеностекла по сравнению с образцами пеностекла на основе чистого стеклобоя. Так, при добавлении в состав стеклопорошка доменного гранулированного шлака в количестве от 1- 5 % стабильно повышается прочность при сжатии и изгибе.

При этом наблюдается повышение средней плотности от 400 до 670 кг/м³. Эти данные свидетельствуют об эффективности этих добавок касательно улучшения физико – механических свойств пеностекла при сохранении требуемой средней плотности и теплоизоляционных свойств.

Поэтому, в качестве наиболее эффективной и оптимальной композиции были выбраны составы, обеспечивающие низкие средние плотности пеностекла при сохранении высоких прочностных показателей.

Анализ изменения коэффициента теплопроводности композиций пеностекла, показал, что с добавлением доменного гранулированного шлака особых изменений данного показателя не наблюдаются.

По данным электронной микроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что в образцах пеностекла с добавлением гранулированного доменного шлака обнаружены минералы низкотемпературной формы волластонита (α -CaO*SiO₂). Таким образом, микроструктура пеностекла представляет с собой пористое стекло армированное минералами волластонита, чем и объясняются высокие прочностные показатели образцов с содержанием доменного гранулированного шлака.

Таким образом, установлена возможность получения пеностекла с использованием доменного гранулированного шлака, отличающиеся высокими прочностными показателями и требуемыми теплоизоляционными свойствами.

Практическая реализация результатов исследования способствует организации производства теплоизоляционно-конструкционного материала – пеностекла в соответствии с требованиями ресурсосбережения, экологичности, а также решению задач по повышению энергоэффективности зданий и сооружений.

Список литературы:

1. Давидюк, А.Н. Легкие конструктивно-теплоизоляционные бетоны на стекловидных пористых заполнителях / А.Н. Давидюк. – М.: Красная звезда, 2008. 208 с.

2. Орлов, Д.Л. Эксплуатационные свойства пеностекла и направления развития его производства / Д.Л. Орлов // Эффективные тепло- и звукоизоляционные материалы в современном строительстве и ЖКХ: сборник докладов международной научно-практической конференции. Москва, 2006. С. 210-216.
3. Казьмина, О.В. Низкотемпературный синтез стекло гранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, Б.С. Семухин, А.Н. Абияка // Стекло и керамика. 2009. № 10. С. 5–8.
4. Никитин, А.И., Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского место рождения / А.И. Никитин, Г.И. Стороженко, Л.К. Казанцева, В.И. Верещагин // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 34–37.
5. Мелконян, Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение / Р.Г. Мелконян. М.: НИА Природа, 2002. 266 с
6. Патент №2513807 Российской Федерации. Способ получения теплоизоляционных блоков / В.Ф. Васкалов, А.Д. Орлов, И.И. Ведяков. - 2014. Бюл. №11.
7. Голенков, В.А. Производство и применение универсального теплоизоляционного материала ТИСМ / В.А. Голенков, А.А. Кисляков, Ю.С. Степанов и др. // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2000. № 11. С. 34-35.
8. Козубская, Т. Г. Использование технолленных отходов в производстве строительных материалов // Строительные материалы. 2002. № 2. С. 10.
9. Севостьянов, В.С., Техника и безотходная технология производства пеностекла / В.С. Севостьянов, В.С. Кононыхин, А.П. Зубаков // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2000. № 10. С. 74-79.
10. Цыремпилов, А.Д. Снижение энергозатрат при производстве пеностекла / А.Д. Цыремпилов, Ю.С. Алексеев, Ч.С. Лайдабон // Строительные материалы. 1998. № 3. С. 20-21.
11. Лотов, В.А. Контроль процесса формирования структуры пористых материалов // Строительные материалы. 2000. № 9. С. 26-28.
12. Казанцев, Л.К. Вспененные стеклокерамические теплоизоляционные материалы из природного сырья / Л.К. Казанцев, В.И. Верещагин, Г.И. Овчаренко // Строительные материалы. 2001. № 4. С. 33-34.
13. Павлов, В.Ф. Способ вовлечения в производство строительных материалов промышленных отходов // Строительные материалы. 2003. № 8. С. 28-30.
14. Патент 2167112 Российской Федерации. Способ получения пеностекла / А.А. Кетов, А.И. Пузанов, И.С. Пузанов, М.П. Пьянков, Д.В. Саулин. 2001. Бюл.№ 14.
15. Сулейменов, С.Т. Физико – химические процессы структурообразования в строительных материалах из минеральных

- отходов промышленности / С.Т. Сулейменов. М.: Манускрипт, 1996. 298 с.
16. Монтаев, С.А. Технология пеностекла, модифицированного волластонитосодержащими сырьевыми материалами / С.А. Монтаев, А.Т. Таскалиев, А. С. Монтаева // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сборник материалов VI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Пенза, 2011. С.143-146.

СИНТЕЗ СТЕКОЛ, УСТОЙЧИВЫХ К ЦЕМЕНТНОЙ СРЕДЕ

**Морозова И.И., ст. преподаватель,
Минько Н.И., д-р техн. наук, проф.**

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

При получении бетонов, упрочняемых волокнами, необходимо учитывать такие показатели, как прочность, деформативность, химическая стойкость армирующего материала, его адгезия к бетону, коэффициент линейного расширения и т.д. Элементарные стеклянные волокна диаметром 8-10 мкм по прочности соответствуют высокоуглеродистой холоднотянутой проволоке (1800-2500 МПа), а по плотности в 3,5 раза легче. Модуль упругости стекловолоконистых материалов ниже, чем стали, но примерно втрое превышает модуль упругости бетона. Это предопределяет реальные возможности применения стеклянных волокон, устойчивых в среде цементного камня, в качестве эффективного армирующего материала. Использование стеклянных волокон в качестве арматуры может оказаться достаточно выгодным, главным образом в тонкостенных конструкциях. Применение таких волокон может обеспечить экономию дефицитной арматурной стали.

Основной причиной, сдерживающей применение стеклянных волокон в качестве армирующего материала для бетонных матриц, является их недостаточно высокая устойчивость к воздействиям щелочной среды гидратирующихся портландцементов [1]. В последние годы усилия многих специалистов были направлены на изыскание щелочестойких составов стекла и стекловолокон, способных оказать сопротивление в твердеющем бетоне [2]. Данные составы отличаются повышенным содержанием тугоплавких оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 . Интерес представляют базальтовые волокна.

Стеклокомпозитная арматура не подвержена коррозии и устойчива к агрессивным средам. Это значит, что она не изменяет своего диаметра, даже если находится во влажной среде. А металлическая арматура, как известно, при плохой гидроизоляции бетона может корродировать до своего полного разрушения. При этом подвергшаяся коррозии металлическая арматура за счет оксидов увеличивается в объеме (почти в 10 раз) и сама способна разорвать бетонный блок.

Прочность стеклоцементной композиции определяется щелочестойкостью стеклянного волокна, составом и свойствами

цементной матрицы, а также степенью взаимодействия на границе раздела стекловолокно — цемент [3].

Среда гидратирующихся цементов является активной щелочной средой ($pH=13$ и более). Это определяет влияние такой среды на армирующие волокна. Продукты гидратации цементов надежно предохраняют от коррозии металлическую арматуру, но оказываются достаточно агрессивными по отношению к любым видам минеральных (стеклянных, базальтовых) волокон.

С химической точки зрения основным компонентом жидкой фазы твердеющего цемента, определяющим в основном ее влияние на армирующие волокна, является гидроксид кальция, активно взаимодействующий с компонентами стекла. В результате взаимодействия щелочесодержащей жидкой фазы твердеющего цемента происходит коррозионное разрушение стеклянных волокон вследствие выщелачивания и разрушения их кремнекислородного каркаса при длительном контакте с этой средой.

Во множестве работ, проведенных по синтезу стекол, устойчивых в цементной среде [4], не учитывались кислотно-основные свойства синтезируемых составов. Кислотно-основные свойства оксидов 3d-элементов (Fe, Mn, Ti и др.) зависят от степени окисления элементов. Степень равновесия, например, $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, можно регулировать и это выполняется в промышленном масштабе, в частности, при обесцвечивании стекла. Для листовых, тарных и других видов стекол содержание оксидов Fe находится в пределах 0,05-0,5 мас. %. Для получения щелочустойчивого стекловолокна требуются составы с более высоким содержанием Fe и других 3d-элементов. Возникает необходимость исследовать для этих условий смещение равновесия 3d-элементов в различных составах стекол, которые будут обладать различными кислотно-основными свойствами. В условиях учитывается характер превращения оксидов Fe.

Так, при увеличении содержания оксидов железа химическая стойкость к воде возрастает, а введение оксидов железа до 30 % вместо оксидов щелочноземельных металлов сопровождается ростом кислотостойкости. Химическая стойкость зависит не только от абсолютного количества ионов Fe, но и, как уже упоминалось выше, от степени окисления [5]. Существенное влияние на валентно-координационное состояние ионов железа оказывает температура, так как окислительно-восстановительное равновесие в расплавах между любыми элементами переменной валентности с увеличением температуры сдвигается в сторону восстановления, увеличивая в стекле долю Fe^{2+} [6].

Целью данной работы являлось изучение влияния окислительно-восстановительных условий варки на щелочеустойчивость железосодержащих стекол в среде цементной вытяжки.

Известно, что Fe-содержащие стекла проявляют более высокую щелочестойкость. В данной работе для сравнения выбрано безжелезистое стекло. Путем его модифицирования были получены и исследованы железосодержащие составы с содержанием железа до 12 % (табл.).

Таблица 1 – Составы экспериментальных стекол

N состава	Содержание оксидов, масс.%							Модуль кислотности	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _x O _y	MgO	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	M _{K Red}	M _{K Ox}
1	53,4	15,2		4,0	17,1	0,4	9,9	3,2	3,2
2	53,4	15,2	12,0	4,0	5,1	0,4	9,9	4,0	5,9
3	53,4	3,2	12,0	4,0	17,1	0,4	9,9	2,0	2,6
4	53,4	10,2	10,9	4,0	17,1	0,4	4,0	2,3	2,9
5	53,4	13,1	12,0	4,0	17,1	0,4	0	2,34	2,98

Оксид железа вводился в стекла в зависимости от условий варки в виде Fe₂O₃ или FeO. При окончательном расчете рецепта шихты количество вводимых оксидов железа пересчитывалось на основной ион Fe.

Первый состав выбран как щелочестойкий изначально [3], малощелочной, с повышенным содержанием CaO и Al₂O₃. В составе 2 произведена частичная замена CaO на Fe₂O₃. В составах 3 и 4 значительная часть Al₂O₃ и B₂O₃ замещена на соответствующее количество Fe₂O₃. Состав 5 исключает введение B₂O₃ за счет Fe₂O₃. Второй и третий составы позволяют проследить влияние Al₂O₃ и CaO на химическую устойчивость железосодержащих стекол, состав 5 –

безборное стекло, в составе 4 химстойкость зависит от совместного влияния Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 .

Сместить равновесие железа $FeO \leftrightarrow Fe_2O_3$ в ту или иную сторону достаточно затруднительно, поэтому приняли условное смещение Fe_xO_y в окислительных условиях на 70 % в сторону Fe_2O_3 и столько же в сторону FeO в восстановительных условиях.

Расчет модуля кислотности M_k производили по формуле:

$$M_k = SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 / Na_2O + CaO + MgO + FeO.$$

Для восстановительных условий варки условно принималось содержание FeO – 70%, а Fe_2O_3 – 30% от общего количества вводимого железа. Тогда исходная формула имела следующий вид:

$$M_{k\text{Red}} = SiO_2 + Al_2O_3 + 0,3Fe_xO_y / Na_2O + CaO + MgO + 0,7Fe_xO_y.$$

Для окислительных условий варки расчет модуля кислотности аналогичен, но соотношение $FeO : Fe_2O_3 = 0,3 : 0,7$, а расчетная формула:

$$M_{k\text{Ox}} = SiO_2 + Al_2O_3 + 0,7 Fe_xO_y / Na_2O + CaO + MgO + 0,3Fe_xO_y.$$

Варку экспериментальных стекол производили в лабораторной электрической печи с силитовыми нагревателями при температуре 1350 °С в окислительных и восстановительных условиях. Для определения влияния окислительно-восстановительной среды на химическую устойчивость стекла варились в двойных тиглях с засыпкой в межтигельное пространство угля для создания восстановительной среды и оксида церия для окислительной среды. Все стекла хорошо проварились, имели удовлетворительный внешний вид, но стекла, синтезированные в окислительных условиях, имели следы поверхностной кристаллизации.

Щелочестойкость синтезированных стекол определялась по ускоренной методике Маджумдара в растворе цементной вытяжки (100 г портландцемента и 400 мл воды; pH раствора 12,4). По 2 г навески помещали в колбы, заливали 50 мл цементной вытяжки и кипятили 10 часов (что соответствует 25 годам эксплуатации стекловолокон в естественных условиях). pH раствора в начале эксперимента составлял 9,3, значения pH после кипячения приведены на диаграмме (рис. 1).

После термовлажностной обработки в среде цементной вытяжки определялись потери в массе (рис. 2).

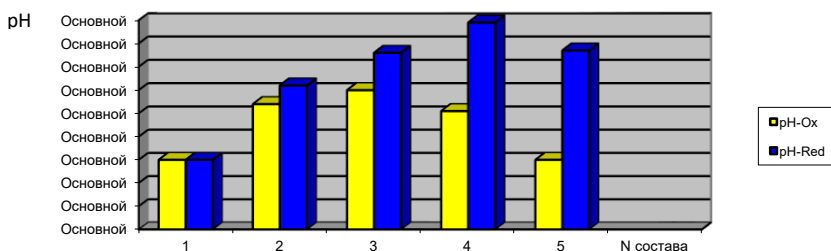


Рисунок 1 – Диаграмма изменения *pH* среды после кипячения

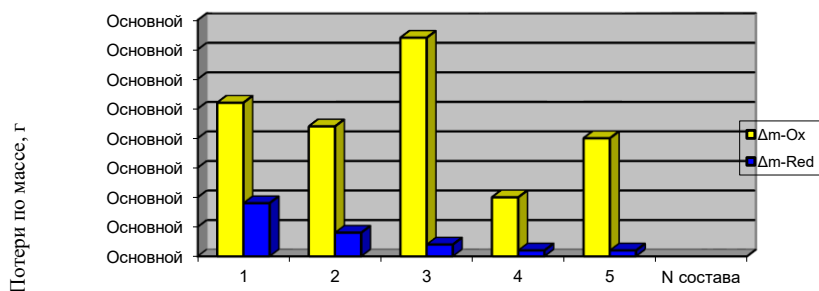


Рисунок 2 – Диаграмма потерь массы стекол после кипячения

Как видно из рисунков, щелочестойкость стекол, сваренных в окислительных условиях, в среде цементной вытяжки ниже, чем восстановленных. Железо в виде Fe_2O_3 в окисленном стекле встраивается в структуру силикатного каркаса, когда проявляются его амфотерные свойства преимущественно кислотного характера. В процессе термовлажностной обработки среда обогащается кислотными оксидами Fe_2O_3 и SiO_2 , поэтому щелочность среды окисленных стекол ниже, чем у восстановленных.

В стекле, сваренном в восстановительных условиях, железо в виде FeO проявляло основные свойства, и при воздействии цементного раствора изменение по потерям в массе происходило в меньшей степени, чем у окисленного стекла. Разрушается каркас стекла, но CaO из раствора не взаимодействует с FeO стекла, который переходит в раствор, что объясняет увеличение *pH* среды по сравнению с окисленным составом

стекла. Наибольшее разрушение наблюдали у окисленного состава 3, в котором суммарное содержание $\text{FeO} + \text{CaO}$ максимально, а модуль кислотности $M_{\text{K-ox}}$ минимален.

Таким образом, стекла, содержащие оксиды железа, обладали более высокими показателями по химстойкости. Замена CaO на Fe_xO_y уменьшала потерю в массе стекол при кипячении в растворе цементной вытяжки, тогда как замена Al_2O_3 на Fe_2O_3 привела к некоторому увеличению потери в массе.

Наиболее щелочестойкими оказались стекла 4 и 5 составов, в которых произведена последовательная замена Al_2O_3 и V_2O_5 на Fe_xO_y . Присутствие небольшого количества V_2O_5 способствовало некоторому снижению вязкости расплава и улучшало провар стекломассы.

Независимо от состава, все стекла, сваренные в восстановительных условиях, обладали более высокой химстойкостью, чем окисленные стекла в результате снижения модуля кислотности при переходе железа в состояние более низкой степени окисления. Так, если потеря в массе при воздействии щелочной среды на окисленные составы составила 5-18,5 %, то для восстановленных составов - всего 0,5-4,5 %.

Таким образом, оксиды железа благоприятно влияли на устойчивость стекол в цементной среде, восстановленные составы имели меньшее разрушение.

Список литературы:

1. Маневич В.Е., Субботин Р.К. Проблемы взаимодействия силикатных наполнителей с цементом // Техника и технология силикатов. 2013. Т. 20. № 2. С. 2-7.
2. Рабинович Ф.Н. Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов. - М.: Изд-во Ассоциации строит. Вузов. 2011. 640 с.
3. Баталин Б.С., Сарайкина К.А. Взаимодействие стекловолокна с цементным камнем // Стекло и керамика. 2014. № 8. С. 37-40.
4. Минько Н.И., Морозова И.И., Павленко Т.Л. Стекловолокно для армирования цементных изделий // Стекло и керамика. 1998. № 7. С. 3-7.
5. Гулюян Ю.А. Условия превращения и равновесия оксидов железа при варке стекол // Стекло и керамика. 2004. №1. С.3.
6. Минько Н.И., Минаков В.А. Изучение структурного состояния железа в стеклах системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Стекло и керамика. 1978. №1. С. 1-4.
7. Минько Н.И., Морозова И.И. Зависимость щелочестойкости стекол от окислительно-восстановительных условий // Научные технологии и инновации: сб. докладов Юбилейной международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. Ч. 1. С. 187-192.

КОМПЛЕКСНЫЕ ДОБАВКИ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ БЕТОННЫХ КОМПОЗИТОВ

Муртазаев С-А.Ю., д-р техн. наук, проф.,

*Грозненский государственный нефтяной технический
университет имени акад. М.Д. Миллионщикова*

Батаев Д.К-С., д-р техн. наук, проф.,

*Комплексный научно-исследовательский
институт Российской академии наук*

Абдуллаев А.М., инженер

*Грозненский государственный нефтяной технический
университет имени акад. М.Д. Миллионщикова*

Известно, что наиболее эффективным способом создания высокопрочных бетонов является применение современных пластифицирующих добавок на основе эфиров поликарбоксилатов [7]. Добавка гиперпластификаторов в рецептуру бетона в сравнении с бездобавочным цементным камнем способствует формированию плотной и однородной структуры, образующей при раскалывании поверхности с раковистозанозистым изломом, что подтверждает высокую прочность и однородность камня, который предпочтительно состоит из низкоосновных фаз типа С-S-H(B) [3,4]. В некоторых источниках указано снижение воды затворения на 40% и более, в результате чего добиваются марки бетона 800 и более. В работах [8] приводятся результаты использования пластифицирующих добавок позволяющих увеличить подвижность бетонных смесей без снижения прочности бетона, уменьшить количество воды затворения, а также снизить расход цемента, увеличивая конечные прочностные характеристики бетонов, что позволяет добиться хороших результатов наиболее доступным способом. Кроме всего перечисленного, актуальным является экономия цемента, связанная с интенсивным ростом цен на него. Если несколько лет назад даже применение недорогого суперпластификатора оправдывалось лишь при изготовлении высокопрочных бетонов, то при действующих в настоящее время ценах на цемент использование даже дорогих пластификаторов имеет экономическую эффективность [4]. Применяемые в настоящей работе гиперпластификаторы по своему строению являются привитыми сополимерами, их присутствие в большей степени проявляется

диспергированием цементных систем [1,12]. Вместе с тем, действие таких достаточно сложных по своему строению органических веществ на процессы гидратации и структурообразования цементного камня еще недостаточно изучено. Важной составляющей предлагаемых исследований является применение добавок бентонитовой глины природного происхождения, наночастиц активированного бентонита полученных нами в лабораторных условиях и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, который также был получен нами экспериментальными методами. Поэтому исследование процессов структурообразования, кинетики твердения и формирования гидратных фаз в присутствии этих добавок несомненно представляет научный и практический интерес.

Целью работы является определение структурных и физико-механических свойств цементного камня и бетона с применением пластифицирующих добавок различного типа для получения высококачественных бетонных композитов и разработка технологического регламента для их внедрения в производственную практику.

Для изготовления экспериментальных образцов использовался цемент Чирч-Юртовского цементного завода Чеченской Республики (ЧР). Нормальную густоту цементного теста определяли по ГОСТ 310.3-76. Изготавливали кубы 20х20х20 мм - 6 секций по ГОСТ 22685 для определения прочности и исследования свойств цементного камня рентгенофазовыми методами. Для изготовления растворов мелкозернистого бетона использовался монофракционный песок по ГОСТ 6139. В качестве добавок в опытах использовали гиперпластификатор Frem-Giper S-TB, порошок природного бентонита Чеченской республики, водная суспензия наночастиц активированного бентонита ЧР размерами 128 нм, а также наночастицы золь-геля кремниевой кислоты [9,12]. По ГОСТ 30459-2003 и ГОСТ 310.4-81 соответственно определяли прочностные характеристики цементного камня и бетона с добавками, при этом использовался монофракционный песок по ГОСТ 6139. Исследования изменения структуры цементного камня проводили на дифрактометре японского производства SHIMATSU XRD-6000 (Япония).

В таблице 1 приведены результаты исследования показателей удобоукладываемости и физико-механических характеристики образцов кубов цементного камня 20*20*20 мм.

Таблица 1 – Результаты исследования показателей удобоукладываемости и физико-механических характеристики образцов-кубов цементного камня

Расход цемента (Ц), г	Нормальная густота (НГ), г	Fre-m-Gip er S-TB, %	Бентонитовый природный порошок, %	Суспензия из наночастиц активированного бентонита, %	Наночастицы золь-геля кремниевой кислоты, %	Прочность на сжатие, МПа
500	23,25		-	-	-	112,5
500	18,4	0,6	-	-	-	132,9
500	17,6	0,6	0,4	-	-	137,2
500	15	0,6	-	0,4	-	138,6
500	19	0,6	-	-	0,4	147,8
500	23,3	-	0,4	-	-	121,9
500	21,6	-	-	0,7	-	129,9
500	23,2	-	-	-	0,4	135,2

В результате введения порошкообразного природного бентонита (табл.1) прочность на сжатие исследуемого образца незначительно отличается от контрольного, но использование суспензии наночастиц активированного бентонита и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты увеличивает показатели прочности на 15 и 20%. Нормальная густота цементного теста при этом снижается на 7,1 и 0%. Более высокие показатели прочности достигнуты применением в комплексе с гиперпластификатором трех вышеуказанных добавок. При совместном использовании гиперпластификатора и порошка бентонитовой глины прочность цементного камня увеличивается в сравнении с контрольным на 21%, введение суспензии с наночастицами активированного бентонита в комплексе с гиперпластификатором сокращает количество воды затворения на 35%, а прочность кубиков при этом превышает контрольный на 23 %. Существенно повышаются (более 30 %) показатели прочности цементного камня с комплексной добавкой из гиперпластификатора и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, хотя значение нормальной густоты для данного теста не были столь отличительны как при введении суспензии наночастиц активированного бентонита.

Для подтверждения характеристик прочности цементного камня были получены рентгенограммы для образцов из таблицы 1 (рисунок 1-8).

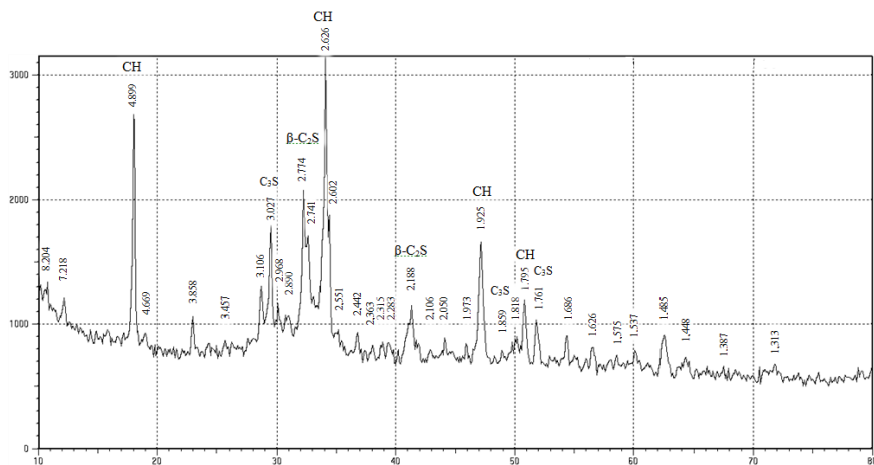


Рисунок 1 – Рентгенограмма цементного камня контрольного образца через 28 суток твердения

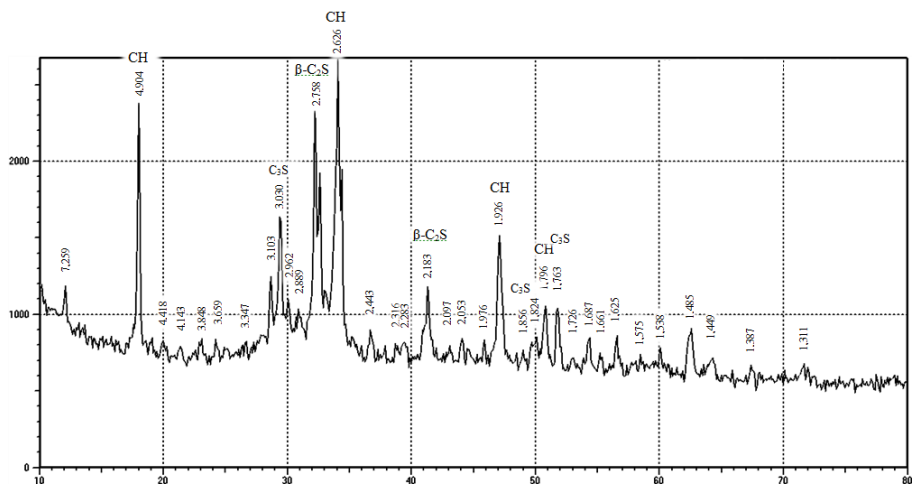


Рисунок 2 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой бентонитового порошка через 28 суток твердения

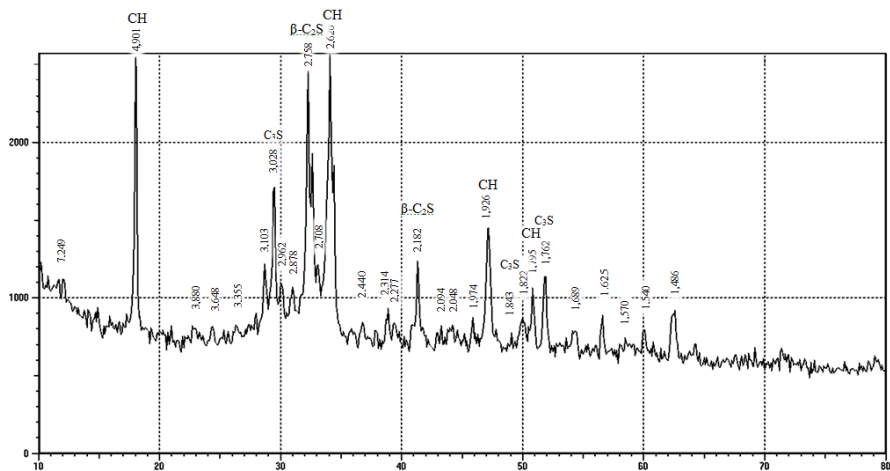


Рисунок 3 – Ренттограмма цементного камня с добавкой суспензии наночастиц активированного бентонита через 28 суток твердения

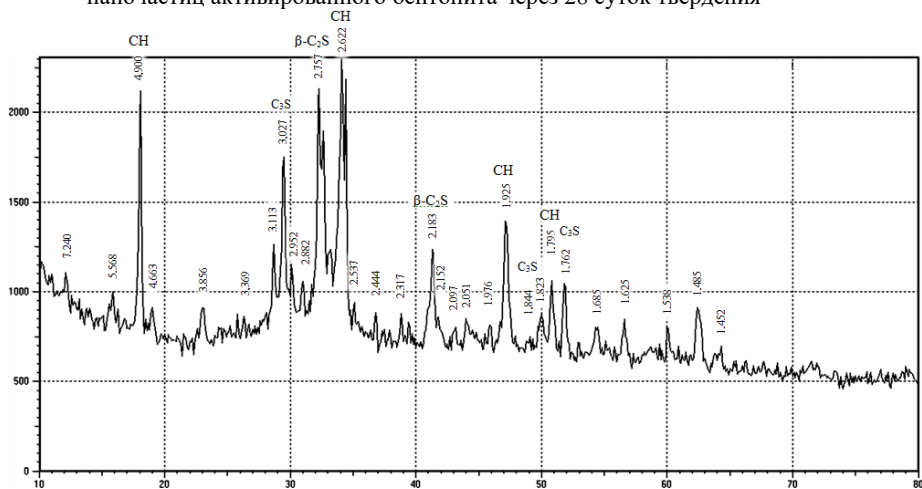


Рисунок 4 – Ренттограмма цементного камня с добавкой наночастиц золь-геля кремниевой кислоты через 28 суток твердения

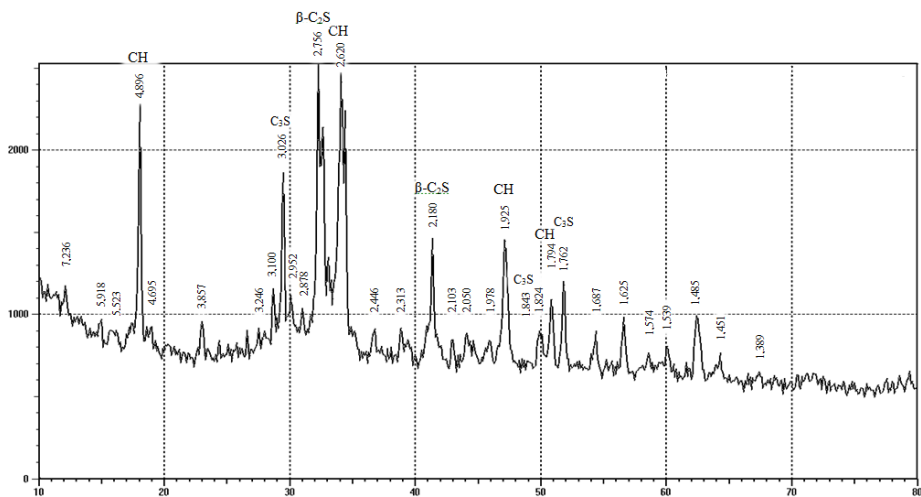


Рисунок 5 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой гиперпластификатора Frem-Girer STB через 28 суток твердения

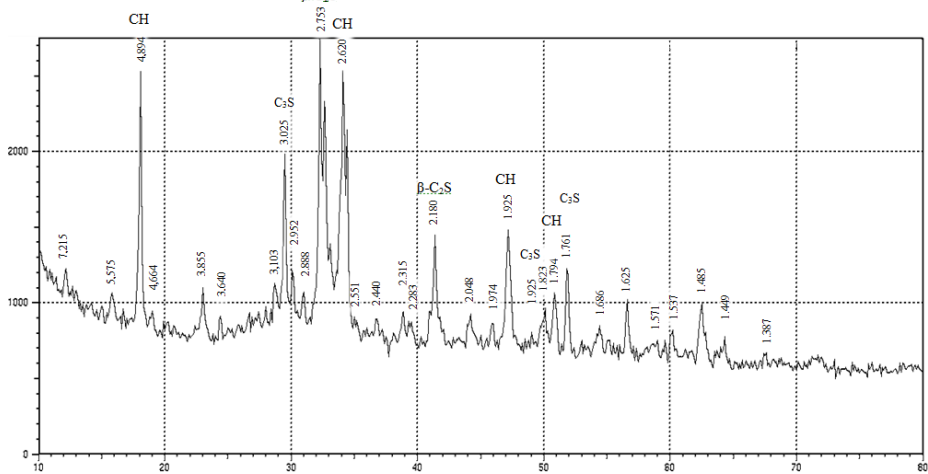


Рисунок 6 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой гиперпластификатора Frem-Girer STB и бентонитового порошка через 28 суток твердения

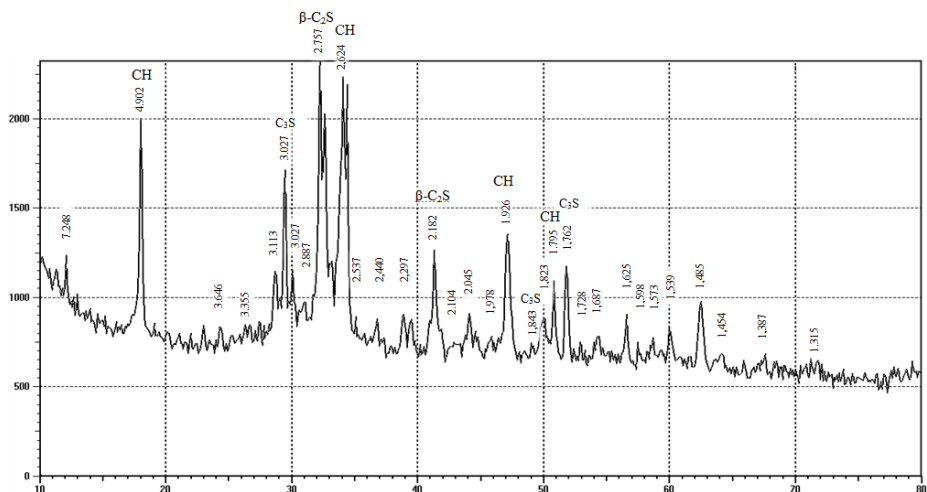


Рисунок 7 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой гиперпластификатора Frem-Giper STB и суспензии наночастиц активированного бентонита через 28 суток твердения

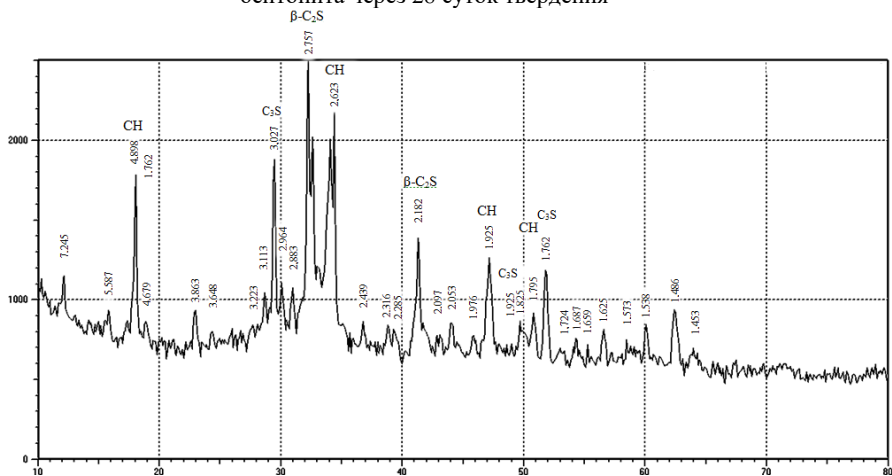


Рисунок 8 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой гиперпластификатора Frem-Giper STB и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты через 28 суток твердения

Таким образом, рентгенофазовый анализ образцов цементного камня показал, что в результате введения добавок полученных в лабораторных условиях по сравнению с бездобавочными образцами (контрольными) после 28 суток нормального твердения суммарная интенсивность портландита (СН) снижается. Суммарная интенсивность пиков алита (C_3S) в образцах с добавками бентонитового порошка, суспензии наночастиц активированного бентонита и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты несколько ниже по сравнению с контрольным составом. Однако, в образце с добавкой гиперпластификатора суммарная интенсивность алита (C_3S) незначительно выше, чем у контрольного образца. При этом интенсивность пиков принадлежащих белиту ($\beta-C_2S$) в цементном камне с приготовленными нами добавками из бентонитового порошка, суспензии наночастиц активированного бентонита и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты практически не отличается от контрольного состава, но после введение гиперпластификатора суммарная ее интенсивность резко повышается. Несмотря на эти отличия, по данным таблицы 1 видно, что для вышеуказанных образцов с добавками превышение прочности составляет около 20%. При использовании гиперпластификатора в комплексе с добавками, приведенными в нашей работе, кроме композиции с бентонитовым порошком, происходит резкое снижение суммарной интенсивности по всем пикам принадлежащих портландиту (СН), что указывает на ускорение процесса гидратации клинкерных минералов. Изменение интенсивности пиков алита (C_3S) здесь практически не выявлено, но показано увеличение интенсивности пиков белита ($\beta-C_2S$). Помимо этого, интенсивность пиков (1.819\AA) принадлежащих низкоосновным гидросиликатам кальция CSH(B) для цементного камня с комплексными добавками выше по сравнению с бездобавочным и другими образцами с более низкой степенью превышения прочности. Также можно утверждать, что эти пики CSH(B) для составов с комплексными добавками имеют более выраженный характер. В дефректограммах цементного камня с комплексными добавками, имеющие более высокие показатели прочности интенсивность пиков высокоосновных гидросиликатов кальция CSH(A) (3.106\AA) более высокая по сравнению с другими образцами. Известно также, что увеличение содержания низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(B), сопровождающаяся в нашем случае еще и уменьшением интенсивности линий CSH(A), приводят к более высокой вяжущей способности [4] и их образование имеет связь с повышенными показателями прочности цементного камня по сравнению с

контрольными образцами. Подтверждением таких изменений в интенсивности является значительное увеличение прочностных характеристик цементного камня с добавками в комплексе.

Для изучения влияния полученных композиций добавок на прочностные характеристики мелкозернистого бетона и выявления более точной их зависимости прочности от содержания добавок были проведены исследования с использованием монофракционного песка (табл.2).

В результате введения добавок на основе бентонитовой глины и суспензии наночастиц активированного бентонита, прочность мелкозернистого бетона на сжатие через сутки превышает контрольные на 9 и 100%, а на изгиб 0 и 60%, через 7 суток твердения их показатели на сжатие выше на 7 и 34%, а при изгибе дают результаты схожие с контрольными (табл.2).

Таблица 2 – Прочностные показатели образцов балочек 4*4*16 см мелкозернистого бетона с использованием стандартного монофракционного песка по ГОСТ 6139

Ц, г	П, г	В, г	Fre m-Gip .S-TV, %	Бент порошок пр, %	Бент нано сусп, 128 нм, %	Золь гель крем н.кис л, %	Прочность, МПа,		
							сжатие изгиб		
							1 сут	7 сут	28 сут
45 0	1350	225	-	-	-	-	36.16	228.1	301.6
							1.15	4.68	5.38
45 0	1350	174	0,5	-	-	-	108.6	355.8	434.6
							3.22	5.89	5.94
45 0	1350	169	0,5	0,3	-	-	107.9	437.5	476.6
							3.19	5.97	6.02
45 0	1350	163	0,5	-	0,6	-	124.6	409.6	474.6
							3.73	5.86	5.92
45 0	1350	159	0,5	-	-	0,3	118.8	427.3	538.6
							3.64	5.84	5.95
45 0	1350	223	-	0,3	-	-	36.9	237.7	305.6
							1.07	4.59	5.85
45 0	1350	210	-	-	0,6	-	68.2	284.9	339.9
							1.78	4.59	5.94

45 0	1350	222	-	-	-	0,3	47.28 <u>1.50</u>	271.2 <u>4.60</u>	352.6 <u>5.97</u>
45 0	1350	171	0,6	-	-	-	118.7 <u>3.35</u>	374.8 <u>6.01</u>	474.1 <u>6.12</u>
45 0	1350	166 ,5	0,6	0,4	-	-	126.8 <u>3.28</u>	425.3 <u>6.17</u>	486.7 <u>6.18</u>
45 0	1350	155	0,6	-	0,7	-	135.6 <u>3.83</u>	458.6 <u>5.98</u>	514.6 <u>6.14</u>
45 0	1350	173	0,6	-	-	0,4	147.3 <u>3.77</u>	478.4 <u>5.96</u>	570.7 <u>6.15</u>
45 0	1350	226	-	0,4	-	-	39.44 <u>1.15</u>	245.2 <u>4.71</u>	318.6 <u>5.94</u>
45 0	1350	209	-	-	0,7	-	72.2 <u>1.85</u>	305.9 <u>4.70</u>	358.3 <u>6.02</u>
45 0	1350	225	-	-	-	0,4	49.52 <u>1.57</u>	278.2 <u>4.68</u>	369.4 <u>6.08</u>
45 0	1350	169	0,7	-	-	-	111.2 <u>3.29</u>	365.2 <u>5.95</u>	460.1 <u>5.98</u>
45 0	1350	165	0,7	0,5	-	-	118.1 <u>3.12</u>	449.1 <u>5.88</u>	501.2 <u>5.91</u>
45 0	1350	153	0,7	-	0,8	-	128.6 <u>3.61</u>	419.6 <u>5.62</u>	466.0 <u>5.89</u>
45 0	1350	171	0,7	-	-	0,5	129.6 <u>3.57</u>	392.9 <u>5.81</u>	541.0 <u>5.91</u>
45 0	1350	228	-	0,5	-	-	39.7 <u>1.02</u>	245.4 <u>4.56</u>	309.9 <u>5.83</u>
45 0	1350	207	-	-	0,8	-	68.8 <u>1.74</u>	296.8 <u>4.57</u>	338.5 <u>5.80</u>
45 0	1350	226	-	-	-	0,5	44.36 <u>1.52</u>	270.0 <u>4.54</u>	354.4 <u>5.82</u>

При использовании в качестве добавки наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, прочность на сжатие и изгиб после 1 суток твердения превышают значения контрольного образца на 37%, а в возрасте 7 суток показатели при изгибе почти не отличаются от контрольных, тогда как на сжатие они выше на 22%. После 28 суток твердения, прочность на сжатие по сравнению с контрольным, увеличивается на 5,6 и 20,4%, а введение наночастиц зол-геля кремниевой кислоты на 23%, при этом, на изгиб эти балочки дают

прочность на 10, 12 и 13% превышающую показатели контрольного образца. Отдельное использование Frem-Giper S-TB через 1, 7 и 28 суток твердения увеличивает прочность при сжатии на 300, 64 и 57%, а показания этих же образцов при изгибе выше контрольных на 190, 28 и 14%. При совместном же использовании этих добавок с Frem-Giper S-TB, прочность некоторых образцов увеличивается почти в 2 раза. Комплексным использованием Frem-Giper S-TB с бентонитовым порошком, прочность при сжатии через 1, 7 и 28 суток твердения увеличивается на 250, 86 и 61%, а на изгиб эти показатели выше на 185, 32 и 15% контрольных. В результате комплексного введения суспензии наночастиц активированного бентонита совместно с Frem-Giper S-TB, прочность при сжатии через 1, 7 и 28 суток, выше показателей контрольного на 273, 100 и 70%, а на изгиб эти образцы через 1, 7 и 28 суток дают значения, превышающие контрольные на 233, 28 и 14%. Наибольший результат достигается применением гиперпластификатора Frem-Giper S-TB с наночастицами золь-геля кремниевой кислоты. Использование такой композиции через 1, 7 и 28 суток твердения, показатели прочности на сжатие превышают значения контрольных составов на 306, 109 и 89%, а при изгибе, эти образцы после 1, 7 и 28 суток набирают прочность, превышающую результаты контрольного на 228, 27 и 14%. Таким образом, использование полученных нами в лабораторных условиях добавок бентонитового порошка, суспензии наночастиц активированного бентонита и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты по отдельности, а также совместно с гиперпластификатором Frem-Giper S-TB в комплексе, приводит к значительным увеличениям показателей прочности, что дает основание для широкого применения данных добавок в производстве.

Исходя из полученных результатов и определения значения оптимальной концентрации добавок для мелкозернистого бетона с подвижностью ПЗ, были приготовлены образцы из мелкозернистого бетона по ГОСТ 310.4-81 с меньшей подвижностью смеси П1 (табл. 3).

Таблица 3 – Прочностные показатели образцов из мелкозернистого бетона

Ц, г	П, г	В, г	Frem-Giper .S-TB, %	Бент. порошок пр, %	Бент. нано сусп, 128 нм, %	Золь геля кремн. кисл., %	Прочность, МПа, сжатие		
							изгиб		
							1 сут	7 сут	28 сут
500	1500	200	-	-	-	-	69.7	397.5	493.4
							1.89	4.97	5.41
500	1500	168	0,6	-	-	-	144.5	483.9	554
							3.49	6.17	6.56
500	1500	163	0,6	0,4	-	-	161.2	509.4	620.7
							3.57	6.24	6.59
500	1500	158	0,6	-	0,7	-	178.5	526.1	643.5
							3.98	6.27	6.94
500	1500	169	0,6	-	-	0,4	183.7	556.2	651.2
							3.97	6.25	7.05
500	1500	202	-	0,4	-	-	78.4	409.9	516.6
							1.96	5.07	5.72
500	1500	191	-	-	0,7	-	96.3	433.1	551.8
							2.03	5.14	6.03
500	1500	198	-	-	-	0,4	82.6	431.5	563.3
							1.98	5.14	6.11

По результатам проведенных исследований (табл. 3) установлено, что снижение количества воды кардинально не влияет на значение показателя прочности, которые сопоставимы с прочностью высокопрочных мелкозернистых бетонов. Наиболее высокую прочность показали составы с использованием комплексных добавок. Максимальный результат был получен на составе с комплексной добавкой на основе гиперпластификатора Frem-Giper STB и наночастицы золь-геля кремниевой кислоты, где за 28 суток твердения она составляет 65,1 МПа. Высоких показателей прочности достигли также составы на основе комплексных добавок Frem-Giper STB с бентонитовым порошком и Frem-Giper STB с суспензией наночастиц активированного бентонита,

для которых прочность через 28 суток твердения составляла 62,0 и 64,3 МПа соответственно [11]. На основании полученных данных можно констатировать, что полученные бетоны относятся к высокопрочным мелкозернистым бетонам с повышенными показателями ранней прочности, так как через сутки твердения они имеют прочность свыше 30% от нормативной прочности контрольного образца 28 суточного твердения.

Предложенные в настоящей работе комплексные добавки относятся к добавкам, повышающим прочность цементных композиций (табл.1 ГОСТ 24211-2003).

Установлена эффективность применения гиперпластификатора совместно с добавками на основе бентонитового порошка, суспензии наночастиц активированного бентонита и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты для повышения прочности получаемых структур. Рентгенофазовые исследования цементного камня с применением этих добавок подтверждают полученный эффект набора прочности.

Введение в цементные композиции полученных добавок из местного сырья Чеченской Республики, а также добавок, полученных лабораторными методами, позволяет эффективно использовать цементную составляющую в бетонах, где в разы увеличивается прочность мелкозернистого бетона, значительно снижается водопотребность приготовленных смесей и повышаются плотность бетонов и прочностные характеристики твердеющей структуры.

Полученные комплексные добавки являются добавками полифункционального действия, повышающие раннюю и проектную прочность с водоредуцирующими и пластифицирующими эффектом.

Полученная минеральная добавка из природного бентонита и суспензии наночастиц активированного бентонита ранее не были исследованы в качестве добавок в цементных композициях. Результаты данной работы позволяют рекомендовать предложенные добавки при производстве строительных материалов как современные комплексные модификаторы цементных композиций на основе нанодобавок, расширяющую ресурсную базу минеральных добавок для модифицирования бетонных смесей.

Список литературы:

- 1 Абдуллаев А.М., Муртазаев С.-А.Ю. Повышение удельной поверхности цементов диспергирующим действием ПАВ. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, №1, 2016.

- 2 Абдуллаев А.М., Абдуллаев М.А.-В. Повышение удельной поверхности цементов диспергирующим действием ПАВ. Актуальные проблемы современного материаловедения : коллективная монография. / Российский фонд фундаментальных исследований. Грозный : КНИИ РАН, 2015.
- 3 Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. Технологии и свойства: учебник / 3-е изд., перераб. И доп. / Репринтное воспроизведение издания 1979 г. М. : ЭКОЛИТ, 2011. 480 с.
- 4 Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. : Учебник для вузов / под ред. А.В. Волженский. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
- 5 Захаров С.А. Оптимизация составов бетонов высокоэффективными поликарбоксилатными пластификаторами // Строит. материалы, 2008. №3, с. 42-43.
- 6 Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Ресурсосбережение при производстве железобетонных изделий с добавками гиперпластификаторов. Технологии бетонов. 2013. №5. С.40-41.
- 7 Краснобаева С.А., Медведева И.Н., Брыков А.С., Стафеева З.В. Свойства материалов на основе портландцемента с добавкой метакеолина МКЖЛ // Цемент и его применение. 2015. №1. С. 50-55.
- 8 Ласман И.А., Васюнина С.В., Дунин А.В. Эффективность применения пластифицирующих добавок при производстве бетонных смесей и бетонов. 2012. №1-2. С. 16-17.
- 9 Лихачев А.В., Булгакова И.С. О некоторых особенностях работы бетонной добавки «Полипласт БФ». Технологии бетонов. 2014. №5. С.8-11.
- 10 Медведева И.Н. О формировании ранней прочности цементного камня. Популярное Бетонведение. 2007. №3.
- 11 Межидов В.Х., Висханов С.С., Даудова А.Л. Химический состав и некоторые свойства бентонита месторождения Катаяма (Чеченская республика) // Известия Вузов. Северо-Кавказский регион. «Технические науки». 2013. №4. С. 67-70.
- 12 Тараканов О.В., Белякова Е.А. Влияние суперпластификаторов на пластичность цементных и минеральных паст. Технологии бетонов. 2013. №2. С.18-20.

СИНТЕЗ ТИТАНОФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ ПОВЫШЕННОЙ ОСНОВНОСТИ

Новичкова А.В., магистрант,

Мишин Д.А., канд. техн. наук, доц.

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

С развитием промышленности окружающая среда все больше становится загрязнена отходами, а природных ресурсов становится все меньше. Решая данные проблемы, цементная промышленность пытается внедрять в свое производство отходы переработки: шлаки, лакокрасочные отходы, золы, огарки и т.д.[1,2]. Актуальным становится вопрос изучения влияния компонентов, входящих в состав отходов переработки, на процессы образования клинкера и качество готового продукта. В отходах металлургии, лакокрасочной промышленности и др., находится диоксид титана в достаточном количестве, чтобы повлиять на процессы клинкерообразования. Также диоксид титана находится и в сырьевых материалах, в глинах. Известно, что диоксид титана способен образовывать твердые растворы с окисью кальция, и способен гетеровалентный изоморфизм между Al и Ti [3], следовательно, возможно, что будет происходить замещение $Al \rightarrow Ti$ в алюмоферритной фазе.

Таким образом, цель данной работы: синтезировать титаноферриты кальция в системе $CaO-Fe_2O_3-TiO_2$.

В данной работе использовались химически чистые реактивы:

$CaCO_3$ -(C), Fe_2O_3 -(F), TiO_2 -(T). Из этих реактивов были приготовлены 7 сырьевых смесей с мольными отношениями $C_2F:C_2T=1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1, 4:1$.

Все приготовленные смеси были обожжены по четыре раза при температуре $1350^\circ C$, а время изотермической выдержки каждой смеси составляло 60 минут. Для выявления количества усвоившейся извести, после каждого обжига был сделан анализ на содержание свободного оксида кальция в пробах с мольными отношениями 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Данный анализ был проведен этилглицератным методом, после чего были рассчитаны предполагаемые составы образовавшихся фаз (табл.1).

Как видно из табл. 1, практически полное усвоение CaO наблюдается в смеси с мольными отношениями $C_2F:C_2T= 1:1$, на этом основании мы можем предполагать, что образуется фаза C_4TF .

На образование новой фазы, указывает появление пика $\lambda=6,78$. Данный пик не принадлежит ни титанатам кальция, ни ферритам кальция [4]. Соединению C_4TF и твердым растворам на его основе принадлежат пики, которые представлены на рисунке 1.

Необходимо отметить, что при увеличении содержания железа, в смесях с мольными отношениями $C_2F:C_2T= 2:1; 3:1; 4:1$, титаноферриты кальция не образуются, а рентгенограммы данных смесей включают в себя только пики, принадлежащие C_2F (рис.2), поэтому можно предположить, что при данных мольных отношениях титанаты кальция растворяются в C_2F , также образуя непрерывный ряд твердых растворов.

Таблица 1 – Содержание свободной извести

№ п/п	$C_2F:C_2T$, мольн. отн.	Содержание СаОсв.,%			
		1обж.	2обж.	3обж.	4обж.
1	1:1	3,93 ($C_{3,67}FT$)*	1,69 ($C_{3,86}FT$)*	0,50 ($C_{3,96}FT$)*	0,2 ($C_{3,98}FT$)*
2	1:2	9,98 ($C_{4,97}FT_2$)*	8,72 ($C_{5,1}FT_2$)*	2,50 ($C_{5,74}FT_2$)*	1,99 ($C_{5,79}FT_2$)*
3	1:3	10,01 ($C_{6,77}FT_3$)*	11,10 ($C_{6,64}FT_3$)*	5,90 ($C_{7,28}FT_3$)*	5,45 ($C_{7,33}FT_3$)*
4	1:4	13,52 ($C_{8,07}FT_4$)*	14,98 ($C_{7,86}FT_4$)*	8,90 ($C_{8,73}FT_4$)*	8,12 ($C_{8,84}FT_4$)*

Примечание: *- предполагаемый состав образующихся фаз, рассчитанных с учетом содержания свободной извести.

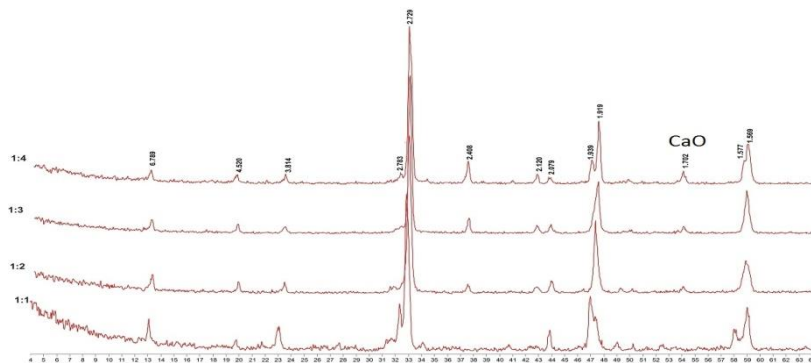


Рисунок 1 – Взаимодействие смесей с мольными отношениями $C_2F: C_2T= 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$, $T=1350^{\circ}C$, $t=1$ час.

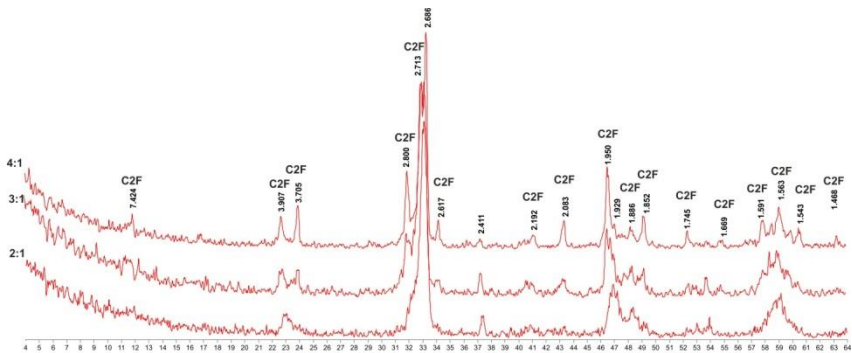


Рисунок 2 – Взаимодействие смесей с мольными отношениями C₂F: C₂T= 2:1, 3:1, 4:1, T=1350°C, t=1 час

Для уточнения состава и количества образовавшихся фаз проводились исследования на электронном микроскопе образцов четырехкратного обжига при температуре 1350°C и времени изотермической выдержки один час. Все образцы имеют одинаковую морфологическую структуру, которая представлена одной фазой (рисунок 3). Анализ образца с мольным отношением C₂F:C₂T=1:1 показал, что практически на всех участках и спектрах, рассмотренных в данном образце, состав образовавшейся фазы соответствует составу C₄TF (табл.2).

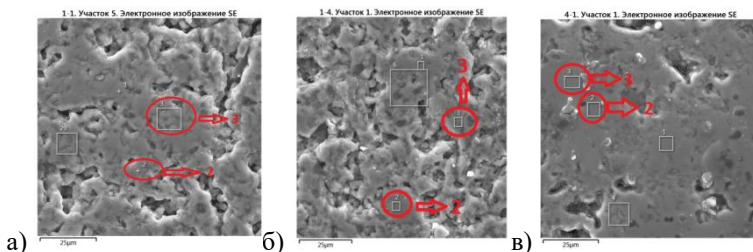


Рисунок 3 – Микроструктуры исследуемых образцов- а) C₂F:C₂T=1:1; б) C₂F:C₂T=1:4; в) C₂F:C₂T=4:1.

Таблица 2 – Химический состав образцов

Название спектра, ат. %	Si	Ca	Ti	Fe	Состав брутто фазы	Основност ь фазы
$C_2F:C_2T=1:1$						
Участок 5. Спектр 2	0,31	21,96	5,61	10,27	$C_{3,91}TF_{0,92}$	2,04
Участок 5. Спектр 3	0,37	21,96	5,55	10,06	$C_{3,96}TF_{0,91}$	2,07
Участок 5. Суммарный спектр карты	0,64	20,28	5,02	9,17	$C_{4,04}TF_{0,91}$	2,12
$C_2F:C_2T=1:4$						
Участок 1. Спектр 2	0,18	18,23	11,51	4,16	$C_{8,76}T_{5,53}F$	1,34
Участок 1. Спектр 3	0,23	20,18	11,42	4,77	$C_{8,46}T_{4,79}F$	1,46
Участок 1. Суммарный спектр карты	0,28	20,98	9,57	4,22	$C_{9,94}T_{4,54}F$	1,79
$C_2F:C_2T=4:1$						
Участок 1. Спектр 2	0,85	19,89	3,89	13,44	$C_{5,11}TF_{1,73}$	1,87
Участок 1. Спектр 3	0,34	20,15	1,33	17,01	$C_{15,15}TF_{6,39}$	2,05
Участок 1. Суммарный спектр карты	0,78	19,19	2,66	13,00	$C_{7,21}TF_{2,44}$	2,10

Выводы:

- 1) Синтез C_4TF происходит в результате четырехкратного обжига смеси с мольным отношением $C_2F:C_2T=1:1$ при температуре $1350^\circ C$ и времени изотермической выдержки 60 минут.
- 2) При увеличении количества железа или титана в смесях с мольными отношениями $C_2F:C_2T=2:1; 3:1; 4:1; 1:2; 1:3; 1:4$, происходит образование непрерывного ряда твердых растворов.

Список литературы:

1. Барбанягрэ В.Д., Баятинская Л.Н., Баранников Н.М., Классен А.Н., Поляков Г.П., Дейнека Л.А. Энергосберегающая технология строительных материалов / Белгород.:БТИСМ, 1988.-166с.

2. Володченко А.А., Загороднюк Л.Х., Просочова Е.О., Ахмед Ахмед Анис Ахмед, Кулик Н.В. Проблема рационального природопользования // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №6. С. 7 – 13.
3. Мишин Д.А. Составы высокоосновных алюмоферритных фаз и процессы клинкерообразования в присутствии диоксидов титана и циркония: диссерт... к.т.н.-Белгород, 2005.-172с.
4. Шамшуров В.М., Барбанягрэ В.Д. Рентгенофазовый анализ: метод. указания к выполнению лабораторных и научно-исследовательских работ / Белгород.:Изд-во БГТУ, 1998.-48с.

СТЕКОЛЬНЫЕ СУСПЕНЗИИ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Онищук В.И., канд. техн. наук, доц.
Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.

Гливук А.С., аспирант,

Коробанова Е.В., аспирант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Впервые о возможности получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) было заявлено Ю.Е. Пивинским в 1967 г.

В течение времени от указанной даты и по настоящее время созданы научные основы и база данных о возможностях и особенностях получения из кристаллических силикатных систем суспензий, обладающих уникальными свойствами, которые реализуются в технологиях перспективных материалов.

Одним из ветвей этого широко фронтального научного направления являются исследования, связанные с получением суспензий на основе многокомпонентных силикатных стекол, получивших название стекольных вяжущих суспензий (СВС). При всем наработанном опыте и знаниях в этом направлении, следует отметить, что первые попытки получения СВС и пористых материалов на их основе не дали положительных результатов, а прямое и «бесхитрое» переложение основ получения ВКВС для СВС положительных результатов не дали.

При анализе основополагающих критериев, определяющих многие свойства материалов, полученных по технологии ВКВС, было выявлена сложная взаимосвязь «исходный материал – оптимальная технология – структура – свойства», позволяющая прогнозировать условия получения новых ВКВС и улучшения уже существующих. Понятие «исходный материал» основывается на представлениях о химической природе твердой фазы, т.е. материала, на основе которого получены ВКВС [1].

Одним из основных показателей, характеризующих химическую природу твёрдой фазы ВКВС, определяющих свойства ВКВС и материалов на их основе, является показатель ионного потенциала (ИП), определяемый как отношение заряда иона z к ионному радиусу химического элемента r , т.е. $ИП = z/r$ [2].

Поскольку значения ИП являются индивидуальной характеристикой любого химического элемента или их набора в виде

химических соединений, например оксида, то закономерно, что твердая фаза, обладающая различным химическим составом, будет иметь и различные значения ИП. При этом необходимо отметить, что при расчете ИП материала следует использовать методику аддитивного участия каждого оксида, входящего в его состав с учетом его массового содержания.

В качестве примера можно привести значения ИП разных материалов [1]: кварцевое стекло – 10; кварцевый песок – 10; диносовый огнеупор (93% SiO₂) – 9,7; высокоглиноземистый шамот (67% Al₂O₃) – 6,7; глинозем (обожженный при 1600°С) – 5,3; бадделит стабилизированный (ZrO₂) – 4,88; периклаз (MgO) – 2,7.

Из данных анализа влияния ИП на свойства суспензий и отливок из них было установлено, что по мере снижения значения ИП, закономерно возрастает доля связанной в системе жидкости и, прежде всего, толщина адсорбционно-сольватной пленки δ [1]. Так для приведенных материалов δ составляет от 8 до 120 нм. При этом по мере роста δ увеличивается и тенденция системы к тиксотропному структурообразованию, что ведет к повышению усадки отливок при сушке, а также их пористости. Так, пористость отливок в гидратированном ($P_{отл}^{гд}$) приведенных материалов изменяется от 10,6% до 32 %, а дополнительная, образующаяся при дегидратации, пористость ($P_{д}$) изменяется от 0,4 до 12,5%.

Вместе с тем, следует отметить, что показатель ионного потенциала в свое время был предложен к применению в качестве основного оценочного показателя химической природы твердой фазы при разработке классификации ВКВС [3]. Согласно этой классификации все известные до сегодняшнего дня ВКВС классифицированы на 4 группы [1]:

- кислые, характеризующиеся значением ИП в интервале 85-100 (кремнеземистые материалы);
- кислотно-амфотерные, со значением ИП в интервале 60-85 (алюмосиликатные и силикатные материалы);
- амфотерные, имеющие значение ИП в интервале 40-60 (амфотерные или близкие к ним оксиды, смеси оксидов);
- основные, характеризующиеся значением ИП в интервале 20-40, полученные из материалов, содержащих щелочноземельные оксиды (RO) или в их смесях с амфотерными.

Используя основные положения теории и практики ВКВС применительно в СВС, было установлено, что суспензии на основе ряда стекол различных химических составов, характеризуются следующим

значением ИП: 74,77 – листовое флоат-стекло; 74,4 – тарное стекло БТ-1; 73,72 – тарное стекло ЗТ-1; 89,58 и 81,5 – нейтральные медицинские, (марки НС-1 и НС-3); 90,78 и 88,62 – боросиликатное [4] светотехническое (бесцветное и окрашенное).

Расчитанные значения ИП СВС, получаемых из приведенных стекол, позволяют «включить» их в следующие классификационные группы ВКВС, а именно:

- из стекол состава НС-1 и боросиликатных светотехнических стекол в группу кислой химической природы;
- из стекол составов флоат-стекла, тарного БТ-1 и ЗТ-1, медицинского НС-3 в группу кислотно-амфотерной химической природы.

Исходя из приведенной классификации СВС, полученные из указанных составов стекол должны обладать объемной долей химически связанной воды (W_x) в диапазоне 0,2-0,6% для кислых и 0,8-1,2 – для кислотно-амфотерных. При этом объемная концентрация твердой фазы (C_v), для кислых СВС может достигать диапазона значений 0,6-0,8 и для кислотно-амфотерных 0,6-0,75 [1].

Реальные экспериментально- определенные значения C_v боросиликатных светотехнических стекол находились в пределах 0,66 [4], литийалюмосиликатных стекол [5] – 0,71. Суспензии, полученные из листового и тарных стекол, характеризовались значением C_v в интервале 0,53-0,59 [6,7], что значительно ниже значений C_v в ВКВС [3] амфотерно-кислотной природы, что требует объяснений с позиции формирования структуры и строения СВС.

Суспензии из листовых и смеси листовых и тарных стекол получали путем жидкофазной механической активации стекла, в соответствие специально разработанным режимам, включающим последовательную загрузку порций боя стекла определенной массы. В ходе процесса формирования структуры контролировались плотность и время ее истечения суспензии. Полученная суспензия характеризовалась седиментационной устойчивостью, плотность характеризовалась интервалом значений 1800-1880 кг/м³.

Механизм формирования структуры СВС и ВКВС по своей сути не отличается, за исключением одного важного свойства – структуры твердой фазы. В основном ВКВС получают из кристаллических материалов, СВС – из аморфных стекол, жидкофазная активация которых может характеризоваться как эффективная механохимическая активация. Она сопровождается процессами разрушения частиц стекла, увеличением их удельной поверхности, что сопровождается

существенным увеличением скорости химических реакций на границе раздела «стекло – вода». При этом лимитирующим фактором процесса является разрушение структуры стекла, приводящее к снижению энергии активации химического взаимодействия. В процессе измельчения из поверхностных слоев стекла вымывается гидроксид натрия, который взаимодействует с гидратированным поверхностным слоем частиц стекла с образованием силиката натрия.

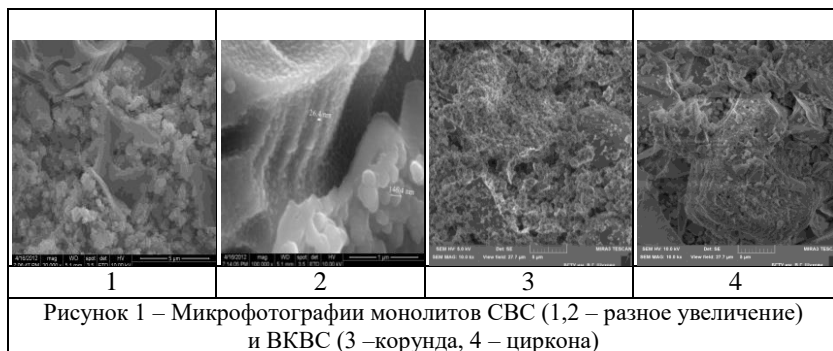
Образующийся силикат натрия при должной степени измельчения стекла достигает концентрации, достаточной для образования коллоидного раствора, благодаря чему увеличивается вязкость и проявляются характерные реологические характеристики суспензии. Суспензия обладает тиксотропным характером течения, при этом предполагается, что тиксотропия обеспечивается силами водородных связей и ван-дер-ваальсового взаимодействия сольватных оболочек частиц кремнегеля.

Весьма интересным является поведение СВС во времени. Если сохранение структуры и характеристик «свежеприготовленных» ВКВС, характеризующихся кислой и кислотно-амфотерно химической природой практически неограничен, то суспензии СВС самопроизвольно отверждаются с образованием монолита в течение нескольких дней. Причем, отверждение происходит независимо от того, находятся ли они в условиях естественной сушки на воздухе, или в герметичной емкости, исключаяющей их взаимодействие с внешней средой. Также выявлено, что время отверждения коррелируется с содержанием в составе стекол щелочных компонентов (группа R_2O), которые в свою очередь определяют устойчивость стекла к взаимодействию с жидкостями различной химической природы.

Электронно-микроскопические исследования позволили сделать заключение о том, что отвержденные СВС представляют собой композиционный материал, состоящий из гидратированных с поверхности частиц стекла, размером 5-20 мкм, скрепленных между собой округлыми частицами твердого геля размером 20-30 нм (рис. 1).

При определении значений и характера пористости монолитов СВС было установлено, что кажущаяся пористость и плотность имеют значения $\Pi_{\text{каж}} = 22,9\%$ и $\rho_{\text{каж}} = 1,66 \text{ г/см}^3$, соответственно. Поскольку истинная плотность листового стекла ($\rho_{\text{ист}}$) составляет порядка $2,5 \text{ г/см}^3$, то относительная плотность образцов ($\rho_{\text{отн}}$) составляла около $0,665 \text{ г/см}^3$, т.е. их истинная пористость ($\Pi_{\text{ист}}$) находилась в пределах 33%, при этом закрытая пористость (Π_3) составляла порядка 10%, следовательно полученный материал гидратирован, т.е. в его составе присутствует

химически связанная вода. Следует отметить, что структура ВКВС, полученных из корунда и стабилизированного циркона (рис. 2), относящимся к амфотерной группе ВКВС, в определенной мере сходны со структурой СВС, во всех отмечается сообщающаяся пористость.



Отличительным различием СВС и ВКВС является их поведение при нагревании. При сушке, за счет дегидратации физически связанной воды, дополнительная пористость ВКВС (P_d) увеличивается на: 1-15% амфотерных ВКВС (корундовых и цирконовых) и 0,5-1,5% кислотно-амфотерных (шамотные), а после спекания незначительно снижается.

Термообработка СВС в температурном интервале 800-825°C приводит к интенсивному увеличению дополнительной пористости за счет пластической деформации вследствие увеличения парциального давления паров, образовавшихся при испарении химически связанной и образовавшейся в результате процессов поликонденсации воды, а также физической воды, удерживаемой в закрытых порах монолита.

Структура, размеры и характер распределения пор в пеноматериале представлены на рис. 2.

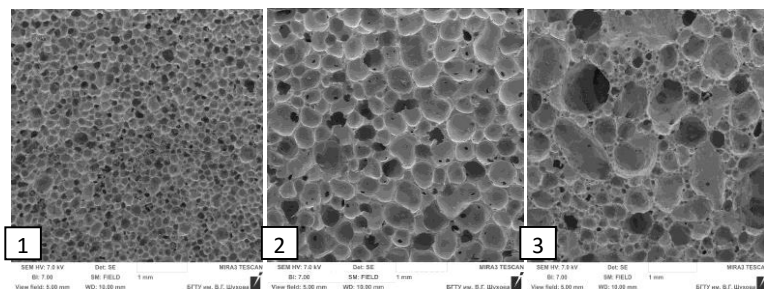


Рисунок 2 – Структура, размеры и характер распределения пор
в пеноматериале с различной плотностью:
1 – 488 кг/м³, 2 – 429 кг/м³, 3 – 325 кг/м³

В итоге следует отметить, что СВС могут быть успешно использованы в качестве основы для получения пористых материалов различного назначения, поскольку процесс порообразования не требует применения «вспенивающих» добавок (газообразователей), не требует применения в качестве сырья селективно собранного стекольного боя, химический состав которого в традиционной технологии пеностекла играет очень важную роль, управляем и реализуем с технологической и технической точек зрения.

Список литературы:

1. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры: Справочное издание в 2-х томах. Т.1. Книга 1. Общие вопросы технологии. 2-е изд. М.: Теплотехник, 2004. 448 с.
2. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. Пер. с англ. М: Мир, 1979. 545 с.
3. Пивинский Ю.Е. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Исходные материалы, свойства и классификация // Огнеупоры. 1987. №4. С.8 – 20.
4. Бевз В.А., Храновская В.М. Шликерные стеклокремнеземистые материалы // Стекло и керамика. 1991. №7. С.2–4.
5. Суздальцев Е.И. Харитонов Д.В., Дмитриев А.В. Исследование процесса формирования заготовок из смешанных суспензий на основе литийалюмосиликатного и кварцевого стекол // Новые огнеупоры, 2008, №8. С. 34–42.
6. Онищук В.И., Жерновая Н.Ф. Физико-химические аспекты формирования структуры ультрадисперсных стекольных суспензий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. №3. С. 104–108.
7. Онищук В.И., Месяц М.В., Евтушенко Е.И., Дороганов В.А. Особенности высококонцентрированных вяжущих суспензий на основе керамических материалов и силикатных стекол // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. №10. С.21–26.

ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКА: ПРЕДЕЛЫ ПАДЕНИЯ СЕБЕСТОИМОСТИ

Орлов А.Д., канд. техн. наук
ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко

Энергоэффективная и гибкая по сырью и продукции одностадийная (обжиговая) технология гранулированного и блочного пеностекла (пеностеклокерамики) на основе минерального сырья снимает проблему дефицита и дороговизны стеклобоя, используя осадочные опал-кristобалитные породы - диатомиты, трепела, опоки, цеолиты, а также аморфные вулканогенные породы – туфы, перлиты, обсидианы. Дан анализ путей снижения себестоимости, показано, что перспектива гранулированной пеностеклокерамики в строительстве - производство от 50-100 тысяч м³ в год при себестоимости 1,5 тыс. руб за м³, вертикально интегрированно с конечным потребителем - индустриальным производством ЖБИ, товарного бетона и сухих строительных смесей.

Себестоимость, как универсальный критерий

Что такое гранулированная пеностеклокерамика? Это пеностекло одностадийного производства, полученное по обжиговой, то есть, керамической технологии. Образцы и даже опытные партии таких материалов получены многими исследователями. Вопрос – в приемлемой себестоимости. Индустриальное энергосберегающее строительство требует применения особо легких бетонов, основой которых могут быть только ультралегкие цементостойкие заполнители насыпной плотностью не выше 200 кг/м³ при прочности не ниже 1 МПа.

Прежде всего, экономически доступная пеностеклокерамика - это однослойные крупногабаритные стеновые панели с нормативным уровнем теплозащиты, не требующие ни монтажа теплоизоляции, ни самих «эффективных утеплителей».

Пеностеклокерамические заполнители – ключ к материалам для быстро прогрессирующих технологий 3D-строительства.

Другие применения – высокофункциональные пеностеклобетоны - например, самоуплотняющиеся плотностью от 600 кг/м³, а также облегченные конструкционные бетоны класса В50 при плотности 1500 кг/м³[1].

Однако сегодня производство и применение гранулированного пеностекла ограничивается тремя факторами: сырьевой базой,

отсутствием промышленных производств и, к конечному счету, себестоимостью, которая не должна превышать 1,5-2 тыс.руб. за м³.

Классическая двухстадийная технология, использующая покупной стеклобой или специально сваренное стекло (стеклогранулят) имеет ограниченную и недопустимо дорогую по меркам строительного рынка сырьевую базу.

Исходя из цели расширения сырьевой базы, в ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко в 2012 году была создана я одностадийная технология производства гранулированного пеностекла (пеностеклокерамики гранулированной) на основе минерального сырья [2,3]. Особенность технологии - «полусухой» способ получения сырцовых гранул (шихты), исключаящий распылительную сушку суспензии и дополнительные технологические переделы [4].

Сырцовые гранулы могут служить полуфабрикатом не только для гранулированного, но и для блочного материала, а также для производства стеклогравия методом непрерывной ленты, обеспечивая гибкость производства по форме выпускаемой продукции.

Отличительная особенность пеностеклокерамической технологии - ее гибкость как по минеральному сырью, составляющему свыше 80% массы продукта, так и по щелочным добавкам, а также возможность регулирования фракционного состава и плотности продукта, что исключительно важно в условиях нестабильного рынка и расширения ассортимента.

Оптимизация составов и технологий: границы возможного

Критерий конкурентоспособности пеностекольных технологий – уровень цен на функциональные аналоги, к которым необходимо отнести ячеистые бетоны, минераловатные материалы и пенопласты. По ряду оценок, для пеностекольных заполнителей для бетона пороговый уровень себестоимости – 1,5-2 тысячи рублей. В то же время, практическая себестоимость пеностекольного гранулята, приведенная к расчетной плотности 200 кг/м³, превышает 3 тысячи рублей.

Первый путь оптимизации- это химико-технологические методы, то есть снижение себестоимости на уровне технологии, состава и структуры самого материала, независимо от масштабов производства.

Основной путь снижения себестоимости пеностеклокерамических материалов на основе стеклофазы до уровня ниже 2000 руб/м³ – применение одностадийных, обжиговых, то есть керамических, технологий. Это низкотемпературный синтез стеклофазы, совмещенный со вспениванием. Классическая двухстадийная технология пеностекла на

основе собственного стеклогранулята экономически оправдана только для дорогого блочного пеностекла.

Второе направление снижения себестоимости - снижение доли щелочей, вводимых с химическим сырьем, как наиболее дорогого компонента. Щелочные оксиды должны составлять возможно большую долю минерального сырья.

Содержание щелочных оксидов в типичных образцах пеностеклокерамики наших конкурентов обычно выше 15%. По нашему опыту, нижний предел доли оксида натрия, вводимого помимо минерального сырья может быть снижен до 10% - для опокотрепеловидных пород и до 2-3% для аморфных вулканических пород. Расплав (стеклофаза) без утраты текучести при температурах вспенивания может содержать до 40-50 объемных % кристаллической фазы, остаточной либо вторичной. Это значит, что для получения стеклофазы с содержанием щелочей до 15% валовое количество щелочей в материале может не превышать 10%. При этом для гранулированной пеностеклокерамики, охлаждение которой до нижней границы кристаллизации идет существенно быстрее, чем для плитного пеноматериала, допустимая склонность к кристаллизации может быть выше. В пересчете на цену едкого натра экономия может составить от 100 до 400 рублей на кубометр.

В ряде случаев целесообразно использование золь-гель технологий, включая глубокую гидрометаллургическую переработку горных пород, использование сложных, многокомпонентных плавней, образующих легкоплавкие эвтектики, включая типичные для стекловарения ускорители варки, например, фториды.

Оптимизация влажности и дисперсности сырья, с учетом того, что, например, диатомиты, имеющие высокую удельную поверхность на микроуровне, имеют высокую карьерную влажность (до 40-50%), что требует затрат энергии на сушку.

Минеральное сырье: критерии выбора

В качестве сырья для производства пеностекла в настоящее время используются в основном осадочные опал-кристобалитные породы – диатомиты, трепела, опоки, состоящие в основном из аморфного кремнезема с примесью алюмосиликатов. Преимущество этого вида сырья – высокая реакционная способность, позволяющая получать гидросиликаты натрия в щелочных растворах при температурах ниже 100 С.

Основной недостаток опал-кристобалитного сырья – минимальное содержание щелочных оксидов, что требует введения в сырьевую смесь

достаточного количества реакционноспособных соединений натрия (как правило, едкого натра), стоимость которых определяет нижнюю планку себестоимости. В итоге, при условно-бесплатном минеральном сырье рентабельность технологии определяется стоимостью и количеством вводимых щелочных компонентов. Для типичной пеностеклокерамики с 16% оксида натрия цена едкого натра составит около 600 рублей на кубометр. Апробированы опопо-трепеловидные породы следующих месторождений: Мурачевское (Калужская область); Камышловское (Екатеринбургская область); Краснослободское (Тамбовская область); Черноярское (Астраханская область); Первомайское (Республика Чувашия), Хотынецкое (Орловская область), Фокинское (Брянская область).

Альтернативой опал-кристаллитным породам являются вулканические горные породы, содержащие от 4 до 8 и более процентов щелочных оксидов, что снижает потребность в дорогом щелочесодержащем сырье. Прежде всего, это цеолиты и цеолитсодержащие вулканические породы, а также стекловидные и аморфные вулканические породы - перлиты, обсидианы, туфы, пемзы.

Характерно, что вулканические аморфные породы характерны для регионов, к которым отсутствуют достаточные запасы осадочных опал-кристаллитных пород (Крым, Северный Кавказ, Приморский Край). Производство пеностеклянных материалов из местного минерального сырья особо актуально для отдаленных и северных регионов, таких, как Якутия или Дальний Восток, где высока потребность в теплоизоляционных материалах, но отсутствуют ресурсы стеклобоя и велика доля транспортных затрат на завоз сырья.

Нами были успешно испытаны цеолиты мест. Хонгуруу (Респ. Якутия-Саха), вулканические туфы (Приэльбрусье, Карачаево-Черкесия), а также образцы перлитов и обсидианов (Приморский край).

Таким образом, высокая гибкость обжиговой технологии по сырью позволяет наладить массовое производство дешевого гранулированного пеностекла и стеклощепня на основе местного минерального сырья практически во всех регионах страны и зарубежья.

Теплотехника и масштабный фактор

Помимо химико-технологических методов снижения себестоимости, существуют универсальные инженерные методы снижения производственных затрат на уровне технологических агрегатов – а именно масштабирование производства и оптимальная теплотехника

Если начинать с очевидного, экономика требует отказа от мокрых технологий с распылительной сушкой, которая утраивает расход тепла на сушку сырца.

Вторая очевидная необходимость – отказ от технологически удобного, но дорогого электрообогрева печей вспенивания, на колотый, даже при высоком КПД печи, идет до 400-500 рублей на кубометр продукта, не считая затрат топлива на сушку. При насыпной плотности выше 200 кг/м³, требуемых для заполнителей конструкционного бетона, электронагрев печей вспенивания экономически неприемлем.

Перевод печей вспенивания на газ или мазут снижает затраты на обогрев до 100-150 рублей на кубометр, с утилизацией тепла на стадии сушки.

Кроме того, пламенное отопление печей вспенивания создает возможность рекуперации значительной части тепла за счет хорошо известных инженерных решений. Таким образом, мы получаем 400-500 рублей на кубометр только за счет перевода печей вспенивания на пламенный обогрев.

Однако ключевой фактор снижения себестоимости пеностеклокерамики (обжигового пеностекла) и выхода на строительный рынок - масштабирование производства до объемов, характерных для строительной отрасли.

Мощности по производству пеностекольных заполнителей должны быть сопоставимы по тоннажу с цементным и горнодобывающими производствами. Или, по крайней мере, со стекольным производством, где сколько-нибудь рентабельное производство начинается со ста тонн в сутки.

Пора переводить производство гранулята с уровня гаражной технологии и гаражной экономики на нормальный индустриальный уровень.

На практике это значит, что **единичная мощность печей вспенивания должна начинаться с 50 тыс. м³ в год, а мощность производства – от 100 тыс. м³ в год.**

Если говорить о деталях, эскизные проработки барабанных печей на 2 тонны в час существуют, вопрос, только в финансировании проектов промышленного масштаба.

Масштабирование производства дает два очевидных для производителя фактора снижения себестоимости. Это снижение удельных капитальных затрат на единицу производственной мощности и снижение затрат на рабочую силу и накладных расходов с сегодняшних 1000 рублей до 500.

В итоге имеем снижение себестоимости кубометра пеностеклогранулята – 500 рублей на теплотехнике и 500 – на масштабировании.

С учетом оптимизации состава **себестоимость пеностеклогранулята падает с сегодняшних 3 тысяч рублей за кубометр до вполне приемлемых 1,5 тысяч**, то есть до уровня пеносиликата и минватной плиты. Это открывает пеностеклокерамике путь к массовому строительству энергоэффективного жилья, подводя черту под «эпохой вентилируемых фасадов».

В целом, одностадийная технология производства пеностеклокерамических заполнителей на основе минерального сырья уже сегодня готова к промышленному масштабированию.

Технологии бетона – «последняя миля» пеностеклогранулята

Говоря о производстве пеностеклокерамики, мы часто забываем о конечной цели – производстве пеностеклобетонов, которые и являются конечной продукцией, поступающей на строительный рынок и определяющей экономику строительства.

Как показал опыт последних лет, само по себе поступление на рынок пеностеклового гранулята не вызвало ажиотажного спроса.

По простой причине, что приготовленные на стройплощадке низкокачественные пеностеклобетоны с негарантированными прочностными и теплотехническими свойствами, не позволяют реализовать потенциал уникального легкого заполнителя и не могут использоваться даже в самонесущих конструкциях. Проблема конструкционно-теплоизоляционных материалов – это, прежде всего, гарантированное обеспечение прочности строительных при минимальном коэффициенте запаса, что достижимо только в заводских условиях.

Известно, что пеностеклобетоны превосходят ячеистые бетоны и керамзитобетоны на 30-50% [5].. Это более чем достаточное конкурентное преимущество – но только при условии оптимального подбора состава бетонов, позволяющего реализовать свойства заполнителя, а также при условии заводского производства строительных деталей и конструкций, гарантирующих стабильность прочностных и теплотехнических свойств.

Известно, что за последние 20 лет в строительстве получило применение новое поколение высокотехнологичных конструкционных бетонов, марочная прочность которых превышает марку используемого цемента в 2-3 раза.

Так, если обычный пескобетон на основе цемента М500 имеет прочность не более 20-30 МПа, то высокотехнологичные бетоны нового поколения, на том же цементе показывают прочность 100-140 МПа.

Разработка функциональных пеностеклобетонов на основе аналогичной цементной матрицы нового поколения обещает новый уровень прочности и долговечности по сравнению с равноплотными ячеистыми бетонами. Но разработка этой темы в бетоноведении только начинается – за отсутствием коммерческих проектов производства пеностеклобетонов.

Одной из причин организационного и технологического разрыва производства пеностеклогранулята и производства легкобетонных конструкций- малые мощности существующих производств, в разы уступающие производительности типовых растворобетонных узлов.

Таким образом, коммерческое будущее гранулированной пеностеклокерамики в инфраструктурном и жилищном строительстве - вертикальная интеграция производства с конечным потребителем - промышленным производством ЖБИ, товарного бетона и сухих строительных смесей, при производственной мощности от 50-100 тысяч м³ в год.

Список литературы:

1. Орлов Д.Л.. Эксплуатационные свойства пеностекла и направления развития его производства. Сб. докладов международной научно-практической конференции «Эффективные тепло-и звукоизоляционные материалы в современном строительстве и ЖКХ» 8-10 ноября 2006 г., Москва, МГСУ
2. Орлов А.Д.. теплоизоляция: от полимер к инновациям. Информационный вестник ГАО МО «Мособлгосэкспертиза», вып. 34 (39), октябрь-декабрь 2012 г. , с 27-30
3. Орлов А.Д. Оптимизированная одностадийная технология гранулированного пеностекла на основе низкотемпературного синтеза стеклофазы// Строительные материалы №1 (721), 2015, - С.24-2
4. Патент РФ 2513807 Способ получения теплоизоляционных блоков Васкалов В.Ф. Федорович, Орлов А.Д. , Ведяков И.И. Заявл. 23.07.2012, опубл. 20.04.2014 Бюл.№11
5. Давидюк А.Н. Легкие конструкционно-теплоизоляционные бетоны на стекловидных пористых заполнителях. Научное издание //М.: Издательство Красная звезда, 2008. 208 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОГАТИМОСТИ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЛЕНИНДАР»

Павлюкевич Ю.Г., канд. техн. наук, доц.,

Новик Д.М., канд. техн. наук, доц.,

Папко Л.Ф., канд. техн. наук, доц.

*Белорусский государственный технологический
университет им В.Г. Шухова*

Одной из актуальных проблем стекольной промышленности является обеспеченность качественным кремнеземсодержащим сырьем. В настоящее время основным сырьем для производства листового и тарного стекла в Республике Беларусь является кварцевый песок месторождения «Ленино» (Добрушский район Гомельской области), запасы которого практически исчерпаны. На сегодняшний день на территории Республики Беларусь известно два месторождения кварцевых песков, которые по предварительной оценке пригодны к использованию в стекольной промышленности – «Лениндар» (Добрушский район Гомельской области) и «Городное» (Столинский район Брестской области). Перспективным для разработки является месторождение «Лениндар», расположенное в шести километрах от действующей обогатительной фабрики ОАО «Гомельский ГОК». Запасы кварцевых песков данного месторождения оцениваются в 12 620 тыс. т, в том числе стекольных 11 854 тыс. т.

Необходимость восполнения сырьевой базы стекольных заводов Республики Беларусь требует разработки новых месторождений кварцевого песка.

Современные требования к качеству кварцевых песков, предназначенных для варки листового и бесцветного тарного стекла, выше, нежели установленные ГОСТ 22551. Так, для производства листового стекла флоат-способом, предназначенного для изготовления стеклопакетов, стекла с низкоэмиссионными покрытиями, многослойного стекла применяют песок марок ООВС, ОВС и ВС, для бесцветного тарного – марок ОВС и ВС. По химическому составу в кварцевом песке лимитируется содержание оксида кремния и примесных компонентов – оксидов железа и алюминия, а также Cr_2O_3 (не более 0,00015 мас.%), TiO_2 (не более 0,05 мас.%), V_2O_5 (не более 0,001 мас.%) [1].

Носителями оксида железа в кварцевом песке могут быть следующие примеси: глинистые включения; отдельные зерна рудных и

нерудных минералов; пленки гидрооксидов железа на зернах кварца; химически связанные включения железосодержащих минералов в зернах кварца; твердые растворы оксидов железа в кремнеземе; силикаты легкой фракции; минералы внутри зерен песка. Наибольшее количество оксида железа вносится с глинистыми примесями, в составе пленки на поверхности зерен кварца и с тяжелыми минералами [1, 2].

В зависимости от генезиса кварцевого сырья минеральные примеси в нем могут находиться в различных структурных формах, что необходимо учитывать при обогащении, так как форма вхождения минерала в значительной степени определяет принципиальную возможность и эффективность использования того или иного метода его извлечения.

Для исследования использовали шесть проб кварцевого песка новых участков месторождения «Лениндар», предоставленные Государственным предприятием «БЕЛГЕО». Пробы добыты из скважин на глубине от 3 до 14 м. По результатам исследования морфологии проб кварцевого песка с помощью оптического микроскопа со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 установлено, что в пробах преобладают вытянутые зерна неправильной формы серо-желтой окраски при глубине залегания 8–14 м и коричневой окраски при глубине залегания 4–7 м.

Химический анализ проб кварцевого песка осуществляли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре фирмы BRUKER. По результатам анализа содержание SiO_2 в песках изменяется от 95,7 до 97,7 мас.%, Al_2O_3 – от 0,2 до 2,76 мас.%, CaO – от 0,03 до 0,07 мас.%, MgO – от 0,1 до 0,17 мас.%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ – от 0,18 до 0,55 мас.%. Следовательно, по содержанию основного вещества и примесей необогащенный песок данного месторождения не соответствует установленным в производстве листового стекла требованиям.

При исследовании проб песка методом рентгеновской дифракции установлено, что их фазовый состав представлен кварцем $\beta\text{-SiO}_2$ ($a = 4,913$; $c = 5,405$), монтмориллонитом $(\text{Al}, \text{Mg})_2 \cdot (\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($a = 5,15$; $b = 8,95$) и каолинитом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a = 5,155$; $b = 8,959$; $c = 7,407$).

Анализ гранулометрического состава кварцевого песка проводили ситовым методом путем рассева в течение 25 мин на ситах с размерами ячеек от 2 до 0,1 мм.

В соответствии с ГОСТ 22551 необогащенный кварцевый песок по гранулометрическому составу должен соответствовать следующим

требованиям: содержание фракции свыше 0,8 мм должно составлять не более 5 %, фракции менее 0,1 мм – не более 15 %.

Как следует из таблицы, исследуемые пески не соответствуют установленным требованиям по содержанию фракции свыше 0,8 мм. Содержание крупных зерен, размер которых превышает 0,8 мм, в анализируемых пробах составляет 5,6–19,3 %. Содержание зерен фракции 0,1–0,4 мм составляет 78–82 % при глубине залегания 8–11 м, однако при этом содержание крупных зерен превышает 5 %.

Таблица 1 – Гранулометрический состав проб кварцевого песка

Номер пробы	Глубина залегания, м	Содержание фракции, %, при размере частиц, мм			
		<0,1	0,1–0,4	0,4–0,8	> 0,8
1	4–7	2,3	57,3	21,1	19,3
2	4–7	0,5	55,4	34,8	9,3
3	8–11	0,3	89,5	3,6	6,6
4	8–11	0,7	78,8	15,1	5,6
5	11–14	1,3	82,3	7,2	9,2
6	3–6	0,7	69,6	15,9	13,8

Следовательно, исследуемые пески требуют ситового обогащения. При этом следует иметь в виду, что в соответствии с современными требованиями рациональный гранулометрический состав кварцевых песков ограничен по содержанию крупных (более 400 мкм) и мелких (менее 100 мкм) частиц, что связано с их скоростью растворения. При этом в случае крупных частиц время растворения связано кубической зависимостью от размера частиц, в случае мелких ускоренное их растворение приводит к насыщению расплава оксидом кремния и снижению скорости диффузии компонента. По данным [3] наилучшее интегральное распределение частиц достигается в песках, используемых на западноевропейских стекольных заводах, при содержании фракций 100–400 и 100–200 мкм 98,4 и 42,3 % соответственно.

Форма зерен также влияет на процесс растворения в расплаве. Зерна окатанные с неразвитой реакционной поверхностью плавятся медленнее, чем угловатые либо имеющие трещины.

Исследование небогатых песков предусматривает последовательное выделение различных групп железосодержащих примесей и определение содержания оксидов железа на каждой стадии обогащения. Исследование обогатимости кварцевых песков проводили в

соответствие со схемой, представленной в работе [4]: отмучивание глинистых частиц → оттирка пленок гидроксидов железа → флотация для удаления тяжелых минералов. При флотации использовали следующие реагенты: фтороводородную кислоту (2 мл/кг), 0,5 % водные растворы анионных собирателей Акурософт и Laucosol 103 (0,2 мл/кг), 0,5 % водный раствор аминов (4 мл/кг), а также смеси анионно-активных и катионно-активных собирателей, пенообразователь (0,1 мл/кг). На каждом этапе исследования определяется содержание оксида железа в песке фотометрическим методом. При реализации данной схемы обогащения в лабораторных условиях получены пробы песка с содержанием Fe_2O_3 не более 0,03 мас. %.

Однако, исходя из технологии обогащения, принятой на ОАО «Гомельский ГОК», использование флотации для обогащения кварцевых песков требует существенной реконструкции существующей технологической линии.

В связи с этим исследована возможность обогащения кварцевых песков месторождения «Лениндар» по следующей схеме: классификация → отмучивание → оттирка. Для интенсификации процесса оттирки при проведении данной операции использовали реагенты, влияющие на pH растворов.

Обогащение проб песка по указанной выше схеме позволяет снизить содержание Fe_2O_3 от $0,4 \pm 0,05$ мас. % до $0,12 \pm 0,005$ мас. %. Снижение pH суспензии до 2,8 и 4,5 за счет введения раствора соляной кислоты различной концентрации на стадии оттирки позволяет снизить содержание Fe_2O_3 до 0,04–0,048 мас. %.

При подщелачивании суспензии путем введения 0,5 н раствора NaOH до pH 9,4–10 обеспечивается более эффективное удаление оксидов железа, содержание которого в анализируемых пробах составляет $0,03 \pm 0,005$ мас. %. Содержание SiO_2 в обогащенном кварцевом песке составляет 98,5–99,2 мас. %.

В производственных условиях пески месторождения «Лениндар» рекомендуется обогащать по технологической схеме с последующими основными операциями: дезинтеграция и мокрое грохочение песка в скруббер-бутаре; механическая активация в оттирочной машине при pH, равном 9,5–9,9; отмывка от шламов методом гидравлической классификации; обезвоживание на вакуум-фильтре.

С использованием проб обогащенного кварцевого песка с размером зерен 0,1–0,8 мм синтезировано листовое стекло следующего состава, мас. %: SiO_2 72,8; CaO 9,7; MgO 2,7; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 13,6; Al_2O_3 1,2. В качестве сырьевых материалов использованы также мел Белгородского

месторождения, полевой шпат Вишневогорского ГОКа, доломит месторождения «Руба».

Температура варки стекла в газовой пламенной печи периодического действия составляла 1500 ± 20 °С. Образцы синтезированных стекол однородны.

Физико-химические характеристики синтезированных стекол соответствует промышленному листовому стеклу: ТКЛР составляет $(90,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹; плотность 2480 ± 20 кг/см²; водостойкость соответствует третьему гидролитическому классу; температура начала размягчения 590 ± 2 °С; коэффициент общего пропускания света при толщине образца 4 мм составляет 90 ± 1 %.

Таким образом, разработана лабораторная технология кондиционирования песков месторождения «Лениндар», включающая классификацию, отмучивание для удаления пылевидных и илистых примесей (частиц размером менее 0,05 мм), оттирку с целью снятия пленок оксидов железа с поверхности кварцевых зерен с использованием реагентов, интенсифицирующих данный процесс. После обогащения пески характеризуются однородным химическим составом при содержании SiO₂ не менее 98,5 мас.% и Fe₂O₃ не более 0,05 мас.%, что соответствует марке кварцевого песка ВС-050-1.

Список литературы:

1. Маневич В.Е., Субботин К.Ю., Ефремов В.В. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение // М.: РИФ «Стройматериалы», 2008. 224 с.
2. Панкова Н.А., Михайленко Н.Ю. Стекольная шихта и практика ее приготовления // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. 80 с.
3. Дзюрер В.Я. Анализ гранулометрического состава кварцевого песка // Стекло и керамика. 2015. № 5. С. 29–32.
4. Воробьев Н.И., Новик Д.М. Обогащение полезных ископаемых // Минск: БГТУ, 2008. 173 с.

ИННОВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОБЕТОНА

Перистый В.А., канд. техн. наук, доц.,

Перистая Л.Ф., доц.,

Везенцев А.И. докт. техн. наук, проф.

*Белгородский государственный национальный
исследовательский университет*

Применение пенобетонов позволяет обеспечить тепло- и звукоизоляционные свойства зданий и сооружений промышленного и гражданского строительства [1, 2]. Однако, производство и применение пенобетона в России не получило широкого развития. И главной причиной этого является отсутствие качественных и недорогих ПАВ-пенообразователей. Их приходится закупать в Германии или Казахстане [3]. Следовательно, разработка отечественной технологии производства дешевого и эффективного пенообразователя для пенобетонных конструкций является актуальной задачей сегодняшнего дня. Это позволит решить не только проблему тепло- и энергосбережения, но и уменьшит вес строительных конструкций, что приведет к экономии портландцемента и, следовательно, к экономии природного газа на его производство. Немаловажное значение имеет также снижение звуковой нагрузки на жилые помещения.

Применяемые для исследования ПАВ-пенообразователи были получены по ранее разработанным нами методам синтеза и очистки [4-10]. Проведенные нами многократные измерения показали, что вне зависимости от применяемых в строительстве соотношений песок: портландцемент рН среды исследуемых растворов изменялось в незначительном интервале и составляло 12,0 – 12,4. Поэтому все нижеприведенные экспериментальные данные по красности и устойчивости пены (по Росс-Майлса) приведены для насыщенных известковых растворов с рН 12,2 при концентрации ПАВ 0,3 %.

Испытание многих типичных ПАВ-пенообразователей показало, что только олефинсульфонаты обладают высокими пенообразующими свойствами в щелочной известковой воде (таблица 1).

Таблица 1 – Пенообразующие свойства некоторых поверхностно-активных веществ (пенообразователей)

№ п/п	Наименование	Высота столба пены (мм) через время, мин.					
		0	5	10	15	20	30
1	Первичные алкилсульфаты натрия фр. C ₈ -C ₁₀	80	30	10	3	0	0
2	Лаурилсульфат натрия	30	4	0	0	0	0
3	Первичные алкилсульфаты натрия фр. C ₁₀ -C ₁₆	70	45	10	5	0	0
4	Алкилбензосульфونات фр. C ₁₀ -C ₁₆	85	20	10	5	0	0
5	Неонол АФ-9-10	20	10	3	0	0	0
6	Неонол АФ-9-12	35	15	5	2	0	0
7	Сульфэтоксилаты натрия на основе неонола АФ-9-10	70	60	55	40	35	20
8	Олефинсульфонаты натрия фр. C ₁₀ -C ₁₂	110	108	95	80	65	53
9	Олефинсульфонаты натрия фр. C ₁₄ -C ₁₆	105	105	100	95	90	85
10	Цетилпиридиний хлористый	90	85	80	50	10	0
11	Первичные алкилсульфонаты натрия, фр. C ₁₀ -C ₁₄	40	20	6	0	0	0

Обращает на себя внимание общая картина низких пенообразующих свойств всех остальных широко распространенных ПАВ (оп. 1-4, 11, таблица 1)

Однако, несмотря на высокие пенообразующие показатели, применение олефинсульфонатов в настоящее время в качестве доступного и дешевого реагента при массовом производстве пенобетона затруднено. Главная причина заключается как в экономике (при производстве олефинсульфонатов применяется довольно дорогое сырье – α -олефины олигомеризации этилена), так и в громоздкости и сложности аппаратурно-технологического оформления.

Поэтому доступным, дешевым исходным сырьем для получения пенообразователей могут быть технические отходы и наибольший интерес среди них представляют отходы склеропротеинов – рога, копыта, оперения птиц, чешуя рыбы и т.д., т.е. кератиновые белки. А наиболее доступным таким отходом является перьевая пука птицефабрик.

Гидролиз кератиновых склеропротеинов можно, в принципе, проводить как в кислой, так и в щелочной средах. Однако каждый из многочисленной разновидности склеропротеинов имеет свои специфические особенности по химической структуре и, следовательно, по гидролитической устойчивости. Поэтому с целью практического и конкретного выяснения влияния гидролитически расщепляющих реагентов на пенообразующие свойства получаемых полипептидных гидролизатов были проведены опыты по исследованию зависимости пенообразующих показателей полипептидных гидролизатов от условий гидролиза перьевых отходов птицефабрик и применяемых при этом реагентов (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние условий гидролиза перьевых отходов на пенообразующие свойства гидролизатов

№ п/п	Расщепляющий реагент	Соотношение вода:перья:реагент, мас.	Условия гидролиза		Высота столба пены (мм) через время, мин.			
			Температура, °С	Продолжительность, час.	0	5	10	30
1	Кислота серная, 92 масс. %	80:20:30	96-98	20	40	0	0	0
2	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	80:20:5,2	96-98	16	50	0	0	0
3	Ca(OH) ₂	80:20:1,5	93-98	12	60	10	0	0
4	Ca(OH) ₂	80:20:1,5	130-132	2	85	70	10	0
5	Ca(OH) ₂	80:20:1,5	130-132	7	95	87	80	40
6	NaOH	80:20:3,0	93-98	2	65	10	0	0
7	NaOH	80:20:3,0	93-98	5	98	60	15	0

Хорошие результаты как по начальной кратности пены, так и по ее устойчивости, имели место при проведении щелочного гидролиза (Ca(OH)₂) при повышенных температурах (оп. 5, таблица 2)

Выводы

В качестве дешевых пенообразователей при производстве пенобетонных конструкций могут успешно применяться полипептиды – продукты щелочного гидролиза перьевых отходов птицефабрик, в присутствии Ca(OH)₂ при температуре 130-132 °С и давлении 0,28 – 0,30 МПа. Разработанная нами технология запатентована НИУ БелГУ [11].

Список литературы:

1. Плетнев М.Ю., Чистяков Б.Е., Власенко И.Г. Современные пенообразующие составы, свойства, область применения и методы испытаний. Серия: «Нефтехимия и сланцепереработка». // М.: ЦНИТЭНефтехимия, 1984. 40с
2. Ахундов А.А., Гудков Ю.В., Иваницкий В.В. Пенобетон – эффективный стеновой и теплоизоляционный материал. // Строительные материалы, 1998, №1. С. 9 – 10.
3. Филиштов Е.В., Удаччик И.Б., Реутов О.И. Теплоизоляционный безавтоклавный пенобетон // Строительные материалы, 1997, №4. С. 2 – 4.
4. Перистый В.А. Синтез, исследование свойств и разработка основ технологии получения олифинсульфонатов. / Кандидатская диссертация. г. Харьков, Харьковский ордена В.И. Ленина политехнический институт им В.И. Ленина, 1975. 146 с.
5. Перистый В.А., Гаевой Г.М., Гурина Г.А., Бухштаб З.И. Разработка технологии получения олефинсульфонатов. // ПАВ и синтетические моющие средства. Реферативная информация, 1997, №5. С. 101 – 105.
6. Перистый В.А., Долженко И.Д., Вискребенцева Л.И. Экстракционная очистка ПАВ на непрерывных лабораторных установках. // Тезисы докладов X конференции ВНИИ ПАВ, 1982, Шебекино. С. 9 – 10.
7. Патент РФ № 2.271.351, МПК С07С 309/65. Способ получения лаурилсульфата натрия / Перистый В.А. Заявление 27.09.2004; Опубликовано 10.03.2006. Бюл. №7.
8. Авторское свидетельство СССР № 747.853, М.Кл. С07 С 139/00. Способ получения непредельных сульфонов или алкиларилсульфонатов / Перистый В.А. Заявлен 23.03.1978; Опубликовано 15.07.19980. Бюл. №26.
9. Разработка технологической схемы производства высокочистого лаурилсульфата натрия. // Химическая промышленность сегодня, 2007, № 10. С. 31 – 34.
10. Перистый В.А., Перистая Л.Ф., Шаповалов И.В. Разработка физико-химических основ процесса очистки лаурилсульфата натрия. // Химическая промышленность сегодня, 2006, № 9. С. 17 – 20.
11. Патент РФ №2 2.534.344, МПК С04В 24/14. Способ получения пенообразователя для пенобетонных конструкций / Перистый В.А., Перистая Л.Ф., Везенцев А.И. Заявлен 21.02.2013; Опубликовано 27.11.2014.

К ВОПРОСУ О ПОВЫШЕНИИ ПРОЧНОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Пучка О.В., канд. техн. наук, проф.,
Вайсера С.С., аспирант**

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Снижение удельных капитальных вложений и себестоимости изготовления строительных материалов, разработка новых перспективных композитов для удовлетворения потребностей строительного комплекса (опережающее их развитие) является важной задачей для ПСМ.

Для проектировщиков и строителей наиболее важны прочностные и теплофизические характеристики строительных материалов, в то время как архитекторы отдают предпочтение стилю, текстуре, фактуре, дизайну, цветовым характеристикам и т.д.

Особый интерес как для одних, так и для других представляют собой пористые материалы. Пеностекло обладает высокими теплоизоляционными характеристиками при низкой плотности. Его широкое использование в строительстве сдерживают относительно высокая стоимость и низкие объемы производства [1-2]. Поэтому применение пеностекла только для изоляции зданий и сооружений является нецелесообразным. Для малоэтажного строительства, особенно в условиях вечной мерзлоты (районы Сибири и Крайнего Севера) необходимо придать ему и конструкционные свойства.

Для создания конструкционно-теплоизоляционных стеклокомпозитов при проектировании необходимо соблюдение двух главных условий: обеспечение высоких теплофизических свойств материала и придание ему прочностных характеристик, определяющих его как конструкционный материал. Такого сочетания показателей в материале можно достичь, создав мелкопористую структуру с изолированными (замкнутыми) порами, что обусловит теплоизоляцию, а для обеспечения прочности стеклокомпозита необходим аморфно-кристаллический каркас, в котором армирующую роль будут выполнять кристаллические включения определенного размера.

Сложность создания такого материала состоит в том, что кристаллические включения, как и сам процесс кристаллизации отрицательно влияют на процесс вспенивания материала (вспенивающую способность) в пиропластическом состоянии [3].

Классическая теория прочности Гриффитса и статистическая теория прочности в случае получения вспененного материала (стеклокристаллического композита), по существу, не могут быть использованы. Флуктуационная теория прочности стекол, а, особенно, вспененных материалов (в частности пеностекла) изучены в недостаточной степени и зачастую носят противоречивый характер.

Для армирования аморфной матрицы возможны два варианта:

- физический – путем введения в состав аморфной матрицы кристаллического наполнителя;

- химический (или термохимический) – путем введения в состав композита компонентов, которые при температурной обработке (вспенивании) выделяют кристаллические фазы в аморфной матрице.

Получить аморфно-кристаллический каркас с размерами 0,7-30 μm по первому варианту технологически достаточно сложно, требуется тонкодисперсное измельчение исходных компонентов, второй вариант предпочтительнее, но требует тщательной разработки химического состава и температурно-временного режима вспенивания композита.

Физико-механические свойства пористых материалов зависят от ряда факторов:

- физико-механических свойств материала частиц (волокон), их размеров (для стеклокристаллических материалов);

- пористости материала и распределении её по объему;

- вида пористости;

- формы и распределения пор по размерам;

- состояния поверхности пор;

- удельной поверхности пор;

- количества аморфной и кристаллической фаз.

Выполненные Б.К. Демидовичем исследования показывают, что уменьшению количества кристаллической фазы, так же как и линейных размеров отдельных кристаллов, способствует применение стекол, обладающих пониженной склонностью к кристаллизации, и углеродсодержащих газообразователей, а из них тех видов, которые обладают минимальным содержанием примесей, способствующих кристаллизации [4].

Согласно П.А. Ребиндеру, беспрепятственное развитие элементарной ячейки любой пены с сохранением правильной геометрической формы возможно лишь при постоянных значениях вязкости и поверхностного натяжения. Наличие в жидкости областей с другими значениями этих свойств или твердых тел (независимо от их

природы) вызывает главным образом искажение геометрии элементов ячейки и. соответственно структуры пеностекла.

Исходя из изложенного, допустимой величиной инородных включений, в том числе кристаллов стекла, не вызывающих нарушений в развитии структуры пеностекла и не снижающих его структурно-механическую прочность в идеальном случае является размер кристалла не более половины толщины разделительной стенки в наиболее тонком месте, т. е. порядка 350—500 А. Только в этом случае можно обеспечить сравнительно беспрепятственное перемещение внутрипластинчатой жидкости, которое происходит в пластинке толщиной, равной ее бимолекулярному слою. В том случае, когда кристаллы больших размеров или другие включения возникли в более ранний период, например, на стадии спекания пенообразующей смеси, присутствие их вызовет торможение в развитии элементов ячеек и как следствие неравномерность развития структуры пеностекла в целом. Так как потребность в расплаве, необходимом для формирования ячеек с большим количеством дефектов (утолщений) в разделительных стенках, увеличивается, то возможность получения легкого пеностекла ($\rho \leq 200 \text{ кг/м}^3$) будет снижаться.

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов, армированных кристаллическими включениями.

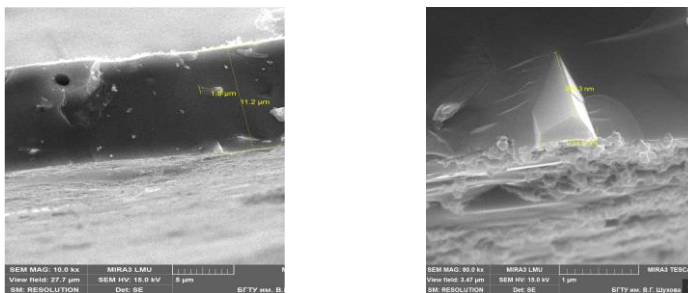


Рисунок 1 – Электронномикроскопические снимки стеклокомпозита

Модель аморфной матрицы, армированной кристаллическими компонентами, представлена на рис.2.

В результате исследований Б.К. Демидовича было установлено, что механические свойства пеностекла находятся в тесной взаимосвязи с его структурой и плотностью, они закладываются на стадии подготовки пенообразующей смеси и формируются в процессе вспенивания и отжига пеностекла.

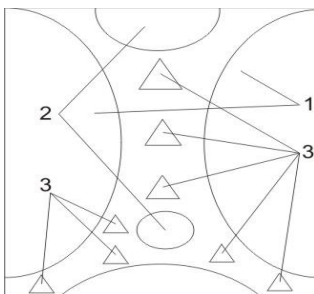


Рисунок 2 – Строение межпоровой перегородки
1 – макропоры, 2 – микропоры, 3 – кристаллические включения

Снижение прочности с повышением водопоглощения свидетельствует об увеличении числа дефектов структуры в пеностекле, возникающих вследствие отклонений от требуемых температурно-временных режимов вспенивания и отжига, а также кристаллизации пеностекла.

Согласно данным Б.К. Демидовича прочность пеностекла может быть выражена следующим уравнением (кгс)

$$\sigma_{сж} = 0,283\rho - 24,4$$

И.И. Китайгородский и Т.Н. Кешишян [5] расчет прочности пеностекла в интервале 150-400 кг/м³ предлагали рассчитывать по формуле с более низкими значениями (кгс)

$$\sigma_{сж} = 0,2\rho - 20.$$

Это хорошо согласуется с оценкой прочности пеностекла в интервале $\rho \leq 200 \text{ кг/м}^3$ (рис.3).

Как видно из рис.3 повышение плотности пеностекла выше 200 кг/м³ не дает существенного прироста прочности, а расчетные формулы, приведенные выше, для стеклокомпозита не подходят. Поэтому нами для пеностекла, армированного кристаллическими компонентами, была выведена следующая зависимость $\sigma_{сж}(\rho) = f(\rho)$

$$\sigma_{сж} = 0,125\rho + 7,25$$

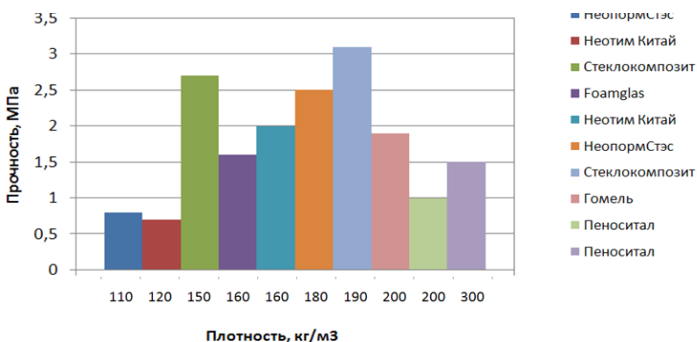


Рисунок 3 – Зависимость прочности пеностекла от плотности

Образование и развитие пористости ведет, прежде всего, к исчерпанию ресурса работоспособности, ухудшению упругих и пластических свойств материалов. Уменьшая эффективное поперечное сечение, а также плотность внутренних контактов и создавая дополнительные концентраты напряжений, поры способствуют также снижению прочности твёрдых тел.

Исследования по оптимизации структуры пеностекла позволяют повысить прочность до 2,5-3 МПа (рис.2), но для создания более прочного стеклокомпозита этого недостаточно. Введение в состав стекольной матрицы, вероятно, создает напряжения в стеклокомпозите и в дальнейшем повышения прочности не происходит [6].

Для повышения прочности материала была проведена оптимизация параметров с использованием математического планирования эксперимента. Коэффициент вспенивания, плотность, прочность и теплопроводность служили функциями отклика в исследуемом материале. При протекании процесса изготовления пеностекла на них влияют независимые переменные величины, называемые факторами, в данном случае факторами являлись удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{кг}$), количество сажи (%), температура вспенивания (T°C), время выдержки (мин). Полученная зависимость представлена на рис.4. Согласно представленной модели теоретически прочность стеклокомпозита можно повысить до 10 МПа.

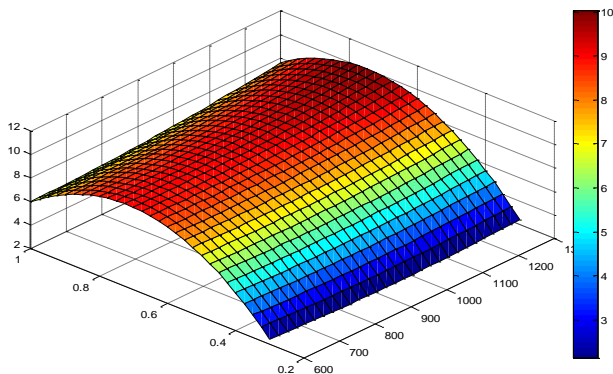


Рисунок 4 – Зависимость предела прочности при сжатии от удельной поверхности и количества сажи

Список литературы:

1. Сапачева Л.В., Горегляд С.Ю. Пеностекло для экологичного строительства в России / Строительные материалы №1, 2015. С. 30-32.
2. Минько Н.И., Пучка О.В., Степанова М.Н., Вайсера С.С. Теплоизоляционные стекломатериалы. Пеностекло. Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. 262 с.
3. Семухин Б.С., Алгарева Л.М., Вотинов А.В., Опаренков Ю.В. Управление структурой и свойствами пеностеклокристаллических материалов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №3 (50). С. 171-177.
4. Демидович Б.К. Пеностекло / Б.К. Демидович. - Минск: Наука и техника, 1975, 248 с.
5. Справочник по производству стекла / Под ред. И.И. Китайгородского. – М.: Стройиздат, 1963. Т.1. 1028 с.
6. Пучка О.В. Высокоэффективные теплоизоляционные стеклокомпозиты на основе техногенного сырья / О.В. Пучка, С.В. Сергеев, Н.В. Калашников – Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, №2, 2013. С. 187-192.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЯВЛЕНИЯ ДИЛАТАНСИИ ПРИ БЫСТРОЙ ДЕФОРМАЦИИ НЕКОТОРЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

**Рахимбаев Ш.М., д-р техн. наук, проф.,
Онопrienко Н.Н., канд. техн. наук, доц.,
Аниканова Т.В., канд. техн. наук, ст. преп.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Явление дилатансии, которое наблюдается при деформации дисперсных систем, состоит в том, что при быстром встряхивании суспензий кварцевого песка наблюдается увеличение объема твердой фазы на несколько процентов [1].

Ещё одним проявлением дилатансии является увеличение вязкости суспензий кварцевого песка и других дисперсий при увеличении скорости их деформации в процессе пластического течения [2-4].

Это явление играет большую роль в процессах химических технологий керамических и других неметаллических материалов, а также при строительстве в зонах залегания кварцевых песков и других слабо гидрофильных пород [5-8].

Несмотря на большое научное и прикладное значение дилатансии, природа этого явления исследована в недостаточной степени.

Известный английский физик Рейнольдс, который впервые описал это явление, выдвинул гипотезу, что дилатантное расширение при встряхивании суспензии кварцевого песка обусловлено тем, что при быстрой деформации более плотная гексагональная упаковка частиц песка заменяется на менее плотную кубическую. При этом часть свободной воды становится иммобилированной в более ёмких полостях упаковки частиц.

Исследователи отмечают, что при быстрой деформации дилатантных суспензий происходит не только резкое её загустевание, но и характерный треск, присущий трущимся друг о друга частицам сухих сыпучих тел. Это явление согласуется с гипотезой Рейнольдса о том, что при деформации дилатантных тел снижается количество свободной жидкости в системе, в данном случае воды.

Однако ни Рейнольдс, ни последующие исследователи этого явления не подвергли его гипотезу ни верификации, т.е. проверке на соответствие всем известным фактическим данным по этому явлению, ни валидации,

т.е. проверке на предвидение новых неисследованных явлений, основанных на научной гипотезе.

Рабочая гипотеза авторов данной статьи по вопросу о механизме дилатантных явлений заключается в том, что дилатансия обусловлена срывом гидратных (в более общем виде – сольватных) слоев молекул, которые адсорбированы на поверхности твердых частиц. При этом трение частиц в области малых градиентов и напряжений сдвига происходит по этим гидратным (сольватным) оболочкам и дилатантные явления не наблюдаются. При увеличении скорости сдвига происходит вначале частичная, а затем и полная десорбция, срыв сольватных оболочек вокруг твердых частиц и наблюдаются сухое трение их друг о друга, что и проявляется в виде резкого сгущения суспензии, треска в процессе быстрой деформации и др. явлений, характерные для дилатансии [9].

При этом большую роль играют электро-поверхностные явления, связанные с тем, что частицы кварцевого песка и других материалов, проявляющих дилатантные свойства, несут на своей поверхности электро-статические заряды, которые могут вызывать взаимное отталкивание частиц в процессе деформации. Это влияет на суммарный объем системы «твердое тело + жидкость».

На основе этой гипотезы можно сделать следующие выводы:

- срыв гидратных оболочек при умеренной скорости сдвига возможен лишь в суспензиях материалов, которые обладают сравнительно небольшой гидрофильностью. К ним относятся уже упомянутый кварцевый песок, корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), диоксид титана, муллит и т.п.;

- связь молекул воды и других жидких субстанций с твердой фазой ослабевает с повышением температуры, поэтому их срыв с ростом температуры должен происходить при более низких температурах. Это следствие из гипотезы подтверждается экспериментальными данными [4];

- повышение дисперсности твердой фазы увеличивает гидрофильность частиц, поэтому более дисперсные суспензии проявляют дилатантные свойства при повышенных скоростях сдвига [4];

- из исследованных простых и сложных оксидов металлов следует, что наибольшие дилатантные свойства при заданных скоростях сдвига проявляют суспензии муллита, который является наименее гидрофильным из упомянутых в данной работе оксидов [1-4]. Эти экспериментальные данные согласуются с изложенной выше гипотезой.

Перейдем к валидации гипотезы, изложенной выше. Из нее следует вывод, что дилатантные явления могут наблюдаться не только из-за срыва гидратных слоев на поверхности частиц твердой фазы, но и адсорбированных на них молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ). В связи с этим авторы считают, что дилатансия обусловлена не только срывом молекул воды с поверхности твердой фазы, но и адсорбированных на них молекул других соединений более сложного состава (ПАВ). Этот прогноз подтверждается экспериментальными данными, изложенными в работе [10]. Часть реограмм, иллюстрирующих этот прогноз, приведена на рис. 1, 2.

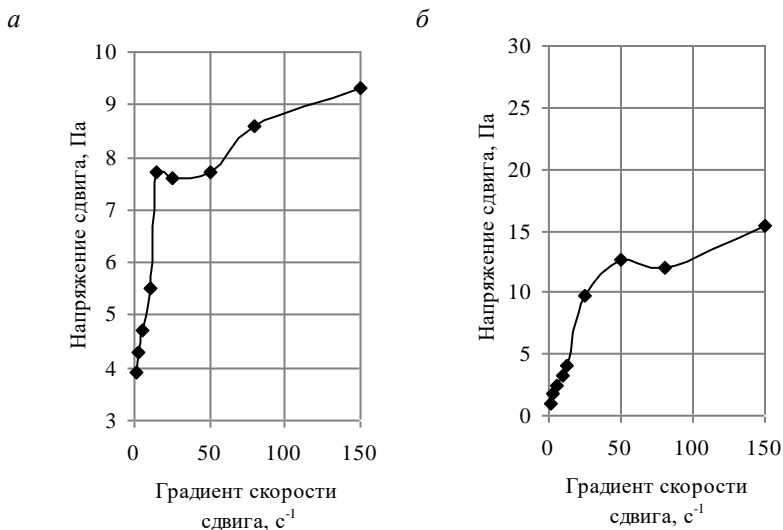
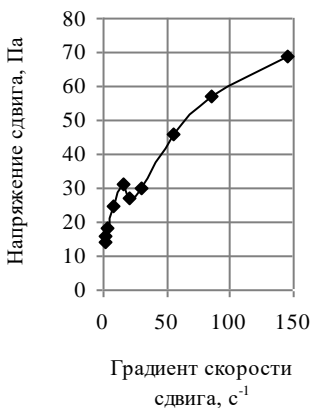


Рисунок 1 – Реограммы двухфазных пен с концентрацией пенообразователей:
а – Пеностром 0,08%; б – АОС 0,13%

а



б

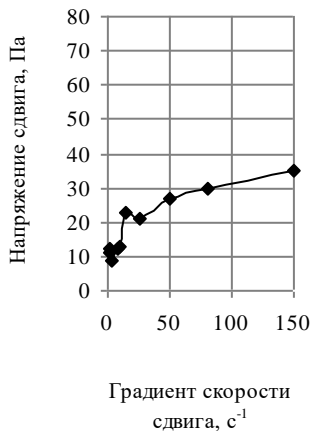


Рисунок 2 – Реограммы пеноцементных суспензий с концентрацией пенообразователей:
а – Неопор 0,08%; б – АОС 0,06%

Из высказанной в данной работе гипотезы следует также, что дилатантными свойствами обладают любые дисперсии, даже на основе гидрофильных частиц. При этом скорость сдвига должна быть достаточно большой. Чем гидрофильнее поверхность твердой фазы и чем прочнее адсорбированы на ней молекулы воды и ПАВ, тем при больших скоростях сдвига будет наблюдаться дилатансия.

Дилатансия может наблюдаться не только в неорганических дисперсиях, но и органических [2, 11]. При этом чем меньше смачиваемость частиц твердой фазы не только водой, но и другими жидкими веществами, чем меньше средство между частицами твердой и жидкой фаз, тем при меньших скоростях сдвига должно наблюдаться явление дилатансии. С увеличением средства частиц твердой и жидкой фаз, скорость, при которой наблюдается дилатансия, выше. Частично этот прогноз подтверждается экспериментальными данными, приведенными в [2].

Из данной концепции следует также, что усиление гидрофильности поверхности кварцевых частиц ослабляет дилатансию. Доказательством этого прогноза, основанного на концепции авторов, является более выраженные дилатантные свойства в кислой среде в сравнении с щелочной. Это обусловлено тем, что гидрофильные активные центры на

поверхности кварцевых частиц представлены преимущественно гидроксильными группами, количество которых возрастает в щелочной среде, тогда как в кислой среде происходит исчезновение гидроксильных групп из-за их взаимодействия с ионами гидроксония, выделяющегося при диссоциации кислот.

Список литературы:

- 1 Рейнер М. Деформация и течение: пер. с англ. М.: Нефтегортопиздат, 1963. 381 с.
- 2 Овчинников П.Ф. Виброреология. Киев: Наук. думка. 1983. 272 с.
- 3 Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
- 4 Пивинский Ю.Е. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем. Санкт-Петербург РИО СПбГТИ (ТУ), 2001. 174 с.
- 5 Орехов В.В., Орехов М.В. Использование модели упрочняющегося грунта для описания поведения песка различной плотности при нагружении // Вестник МГСУ. 2014. № 2. С. 91-97.
- 6 Вялов С.С. Реологические основы механики грунтов: Учеб. пособие для строительных вузов. М.: Высш. школа, 1978. 447 с.
- 7 Султанов Л.У., Бережной Д.В., Карамов А.В. Расчет грунтовых массивов с учетом дилатансии на основе метода конечных элементов // Инженерно-строительный журнал. 2014. №4. С. 3-9.
- 8 Черныш А.С. Влияние динамической нагрузки на прочностные характеристики глинистых грунтов и устойчивость земляного полотна // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №6. С. 64-67.
- 9 Реометрия пищевого сырья и продуктов. Справочник: под ред. Б.А. Махичина. М.: Агропромиздат, 1990. 271 с.
- 10 Твердохлебов Д.В. Влияние компонентного состава на реологические и другие технологические свойства пеноцементных смесей: дисс. ... канд. техн. наук. Белгород, 2006. 148 с.
- 11 Оноприенко Н.Н. Кладочные растворы на основе минеральных вяжущих с полимерными добавками: дисс. ... канд. техн. наук. Белгород. 2004, 200 с.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СОСТАВАМИ ИСХОДНЫХ СМЕСЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

**Рахимбаев Ш.М., д-р техн. наук, проф.,
Рахимбаев И.Ш., канд. техн. наук, инженер-исследователь**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Зависимость между составом исходной смеси и продуктов химических реакций в гетерогенных системах представляют теоретический и практический интерес.

По этому вопросу имеются многочисленные экспериментальные данные [1, 2], которые, однако, не анализировались в достаточной степени.

Рассмотрим этот вопрос в общем виде на примере двух реакций, например, в системе $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ при температуре 1373 К.

В первой реакции компоненты взяты в стехиометрическом соотношении, а в другой – имеется избыток одного из компонентов (в данном случае – А):



Разность изменения изобарно-изотермического потенциала продуктов реакций в этих смесях равна:

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = -RT \ln P_A - R P_A, \quad (3)$$

где P_A – парциальное давление паров самого компонента А и входящих в его состав атомов и молекул [3]. Известно [3], что при умеренно высоких температурах (2000 К) $P \ll 0$, поэтому $(\Delta G_2 - \Delta G_1) > 0$. Этот результат приводит к следующему выводу: если после завершения гетерогенного физико-химического процесса, компоненты которого отличаются невысокой летучестью в рассматриваемых условиях, в избытке остается один из компонентов, то это увеличивает свободную энергию системы.

Рассмотрим конкретные данные по этому вопросу, приведенные в монографиях [1, 2, 4].

В табл. 1 приведены результаты расчетов изменения свободной энергии в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при синтезе различных силикатов в интервале температур 298-1800К.

Таблица 1

Изменение ΔG_T с температурой для реакций в системе CaO-SiO₂ при различных соотношениях исходных компонентов

Реакция	ΔZ° в кал/моль при температуре в ° К									
	298	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
CaO:SiO ₂ = 1:1										
C + S = CS	21400	20420	20290	20646	20517	20425	20812	20774	20732	20654
C + S = 1/3C ₃ S ₂ + 1/3S	18030	15576	15491	15730	15655	15583	15520	15470	15416	15369
C + S = 1/2C ₂ S + 1/2S	15320	15643	15842	16120	16229	16483	16734	17079	17472	17759
C + S = 1/3C ₃ S + 2/3S	9173	9446	9516	9760	9826	9966	10090	10243	10380	10526
CaO:SiO ₂ = 3:2										
3C + 2S = 2CS + C	42800	40840	40580	41292	41034	40850	41624	41548	41464	41308
3C + 2S = C ₃ S ₂	48100	46728	46474	47200	46966	46747	46560	46410	46250	46107
3C + 2S = 3/2C ₂ S + 1/2S	45960	46929	47526	48360	48687	49449	50202	51237	52416	53277
3C + 2S = C ₃ S + S	27520	28340	28550	29280	29480	29900	30270	30730	31140	31580
CaO:SiO ₂ = 3:1										
3C + S = CS + 2C	21400	20420	20290	20646	20517	20425	20812	20774	20732	20654
3C + S = 1/2C ₃ S ₂ + 3/2C	24050	23364	23237	23600	23483	23373	23280	23205	23125	23053
3C + S = C ₂ S + C	31500	31287	31685	32241	32458	32987	33468	34159	34944	35519
3C + S = C ₃ S	27520	28340	28550	29280	29480	29900	30270	30730	31140	31580
CaO:SiO ₂ = 2:1										
2C + S = CS + C	21400	20420	20290	20646	20517	20425	20812	20774	20732	20654
2C + S = 1/2C ₃ S ₂ + 1/2C	24050	23364	23237	23600	23483	23373	23280	23205	23125	23053
2C + S = C ₂ S	30640	31287	31685	32241	32458	32967	33468	34159	34944	35519
2C + S = 2/3C ₃ S + 1/3S	18346	18892	19932	19520	19652	19932	20180	20486	20760	21052

Анализ этих данных приводит к следующим выводам:

- в смеси с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ максимальное уменьшение свободной энергии (-21,4 при 798 и -20,8 ккал/моль при 1500 К) наблюдается, если синтезируется волластонит $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Если допустить, что продуктами химических реакций в системе являются C_3S_2 , C_2S или C_3S , то ΔG_T реакции снижается до 18,0; 15,3 и 9,1 ккал при 298 К и до 15,5; 16,7 и 10,0 ккал при 1500 К соответственно;

- в смеси, в которой $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$, максимальное снижение свободной энергии наблюдается при синтезе ранкинита C_3S_2 (48,1 ккал/моль), а при синтезе C_2S , CS и C_3S ΔG_T реакции снижается до -46,0; -42,8 и -27,5 ккал соответственно;

- в смесях с $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2:1$ ΔG_T реакции максимален при синтезе C_2S (-30,6 ккал/моль при 298 К и -33,5 при 1500 К). При синтезе в этой смеси C_3S_2 , CS и C_3S ΔG_T реакции уменьшаются до -24,0; -21,4 и -18,3 ккал при 298 °С и до -23,0; -20,0 и -21 ккал соответственно.

Таким образом, максимальное уменьшение изобарно-изотермического потенциала обычно наблюдается тогда, когда состав продукта реакции совпадает с исходной смесью, из которой он синтезируется. Как видно из табл. 1 [1] из этой закономерности есть исключение: в смесях состава $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:1$ максимальная величина - ΔG_T реакции наблюдается при синтезе не трехкальциевого C_3S , а двухкальциевого силиката C_2S . Это обусловлено тем, что алит является метастабильным соединением и его синтез по реакции $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO} = 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ сопровождается термодинамическим эффектом с положительным знаком (+3,9 ккал/моль).

Аналогичные закономерности влияния отношения оксидов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ на термодинамические эффекты реакций синтеза алюминатов кальция $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис 12 [1].

На основе приведенных выше данных можно сделать следующий вывод: наиболее устойчивый продукт гетерогенной реакции имеет либо одинаковый с исходной сырьевой смесью либо максимально близкий к нему состав. Чем сильнее состав синтезированного продукта отличается от состава исходной реакционной смеси, тем меньше термодинамическая вероятность его образования.

Свидетельством справедливости последней закономерности являются представленные на рис. 1 графики.

Список литературы:

- 1 Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М: Стройиздат, 1972. 352 с.
- 2 Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М: Стройиздат, 1986. 408 с.
- 3 Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.И. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 270 с.
- 4 Лесовик В.С. Геоника. Предмет и задачи // Монография. Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2012. 213 с.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВОВ ИСХОДНЫХ СМЕСЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

**Рахимбаев Ш.М., д-р техн. наук, проф.,
Рахимбаев И.Ш., канд. техн. наук, инженер-исследователь**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Рассмотрено влияние количественного соотношения компонентов в гетерогенных реакциях систем CaO-SiO_2 , $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ на изменение изобарно-изотермического потенциала оксидных систем. Сформировано правило: если в смесях с различным количественным соотношением компонентов образуется продукт одного и того же состава, то термодинамический эффект реакции не зависит от соотношения компонентов исходной смеси.

Вопрос о зависимости термодинамических эффектов гетерогенных химических реакций от соотношения исходных компонентов в гетерогенных системах имеет теоретическое и практическое значение. Несмотря на это, число публикаций по этой теме ограничено, а общий подход к проблеме не освещен в литературе по химии и технологии силикатов [1 - 9].

Данная статья посвящена этому вопросу применительно к системам CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Согласно приведенным в монографиях [1 - 3] результатам расчетов изобарно-изотермических потенциалов (ΔG_T) в системах CaO-SiO_2 и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, изменение свободной энергии при гетерогенных реакциях зависит от состава исходных смесей. Так, в [2] с.83 на рис. 9 при соотношениях $\text{CaO:SiO}_2 = 1:1$ и $3:2$ ΔG реакции при температуре 1500К для волластонита CS равны 20,8 и 41,6 ккал/моль, что не соответствует действительности, так как первая цифра связана с синтезом 1 моля CS, а вторая – 2 молей этого соединения.

То же относится и к синтезу C_2S и C_3S из смесей с различным соотношением CaO:SiO_2 и к смеси $\text{CaO+Al}_2\text{O}_3$ – рис.12 [2] – а также к системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ рис.72 [2].

При соотношении CaO:SiO_2 в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, равном 1:2, 2:3, 5:6, 1:1, 4:3, максимальное уменьшение изобарно-изотермического потенциала наблюдалось при $\text{CaO:SiO}_2 \approx 1:1$. Эта закономерность наблюдалась при температурах 25 и 175°C (298 и 448 K) [2].

В книгах [1- 10] причина этих закономерностей не обсуждалась, поэтому рассмотрим ее в общем виде.

Возьмем гетерогенные реакции:



В реакциях (1) и (2) количественные соотношения компонентов А и В равны 2:1 и 3:1 соответственно.

Рассчитаем изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG_T для этих реакций.

$$\Delta G_1 = \Delta G_{A_2B} - 2\Delta G_A - \Delta G_B \quad (3)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{A_2B} + \Delta G_A - 3\Delta G_A - \Delta G_B \quad (4)$$

Разность $\Delta G_1 - \Delta G_2 = 0$.

То же получим для более обобщенного случая:



Здесь, $\Delta G_5 - \Delta G_1 = 0$.

Полученные результаты вполне естественны, так как реакция (5) легко преобразуется в (1).

Полученные результаты можно сформулировать в общем виде: если в смесях с различным соотношением компонентов образуется конечный продукт одного и того же состава, количественное соотношение исходных компонентов не влияет на величину свободной энергии системы.

Список литературы:

- 1 Бабушкин В.Н., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1963. 238 с.
- 2 Бабушкин В.Н., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1972. 352 с.
- 3 Бабушкин В.Н., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 468 с.
- 4 Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Стройиздат, 1962. 1062 с.

- 5 Белянкин Д.С., Лапин Б.В., Торопов Н.А. Физико-химические системы силикатной технологии. М.: Прмстройиздат, 1954. 536 с.
- 6 Бережной А.С. Многокомпонентные системы оксидов. Киев: Наукова думка, 1970. 410 с.
- 7 Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Росстройиздат, 1961. 407 с.
- 8 Стрелов К.К. Теоретические основы огнеупорных материалов М.: Metallургия, 1985. 480 с.
- 9 Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Твердофазовые реакции. Введение в химию твердофазных материалов. М.: МГУ, 2006. 399 с.
- 10 Лесовик В. С. Геоника. Предмет и задачи // Монография. Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2012. 213 с.

ПРОИЗВОДСТВО В РОТОРНО-ВИХРЕВОЙ МЕЛЬНИЦЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА

Романович А.А., д-р техн. наук, проф.,

Орехова Т.Н., канд. техн. наук, доц.,

Голубятников А.А., студент

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Роторно-вихревые мельницы применяют при тонком и сверхтонком измельчении, смешивании и механохимической активации твёрдых материалов, а также решают и другие технологические задачи.

Наиболее полезные технологические результаты достигаются при совместном измельчении смеси двух или более различных материалов, когда наиболее полно проявляются механохимические эффекты, реализуемые в этих мельницах, а также получается эффект взаимного проникновения на больших скоростях частиц одного материала в другой [1-9].

Технология тонкого вихревого помола относится к ударным способам измельчения материалов. Известно, что наименьшие затраты энергии непосредственно на разрушение материала достигаются в измельчителях роторного действия [10, 12-14].

Для каждого материала имеется своя пороговая скорость соударения, ниже которой частица данного размера не разрушается, и имеется близкая к пороговой оптимальной скорости, которая обеспечивает минимум затрат энергии на создание новой поверхности [15, 16].

Обычно ударные измельчители работают при больших скоростях, при которых помол происходит за одно-два соударения. В отличие от них, в вихревых мельницах реализуется механизм низкоскоростного каскадного измельчения, обеспечивающий минимальные затраты энергии на разрушение.

В роторно-вихревых мельницах может быть предусмотрена возможность эффективной сепарации сростков различных материалов на исходные составляющие, если они различаются по скорости измельчения. А также возможна сепарация однородного по химическому составу материала на продукты, различающиеся по прочности в силу различной структуры или иных особенностей, связанных с историей внешних воздействий на материал. Основные преимущества применения вихревых мельниц: малые габариты и материалоемкость, высокая

надежность, простая конструкция, возможность измельчения материалов, помол которых невозможен или затруднителен на других видах мельниц [11].

Нами предложена технология получения минеральных порошков для дорожного строительства (рис.1), включающая в себя пресс-валковый измельчитель для предварительного измельчения материалов и роторно-вихревую мельницу (РВМ), использование которой в качестве помольного агрегата позволяет получать готовый продукт с высокой удельной поверхностью ($4000-5000 \text{ см}^3/\text{кг}$).

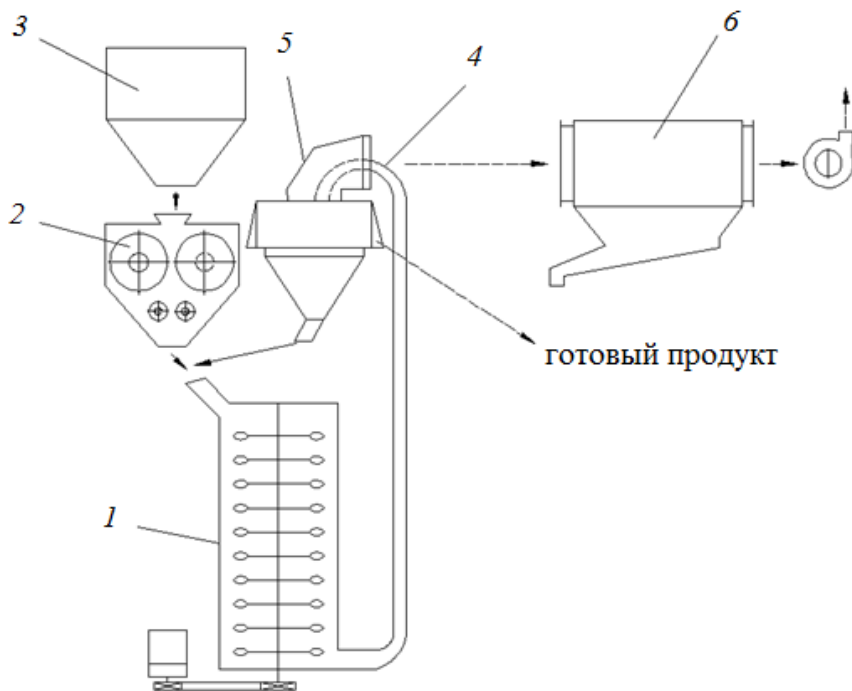


Рисунок 1 – Технологическая схема получения минерального порошка:
1 – бункер шлака; 2 – ПВИ; 3 – ударно-вихревая мельница;
4 – пневмомагистраль; 5 – сепаратор; 6 – система аспирации

Благодаря роторно-вихревым мельницам можно изменять форму частиц и насыпную плотность порошкового материала, и его сыпучесть. Также роторно-вихревые мельницы могут быть использованы для придания овальной формы частицам пластичных масс, имеющим

первоначально неправильную, "рваную" форму, например, при переработке металлической стружки и других изотропных материалов.

Список литературы:

- 1 Sharapov R.R., Agarkov A.M., Sharapov R.R.-jn.. Matrix Modeling of Technological Systems Grinding with Closed Circuit Ball Mill // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. №10. С. 1399–1403.
- 2 Sharapov R.R., Shrubchenko I.V., Agarkov A.M. Determination of the optimal parameters of the equipment to obtain fine powders // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 12. С. 31341–31348.
- 3 Агарков А.М. Двумерные уравнения динамики потока воздуха в концентраторе // «Интерстроймех–2015» материалы международной научно-технической конференции. Казанский государственный архитектурно-строительный университет. г. Казань, 2015. С. 7–11.
- 4 Агарков А.М. Зависимость величины проскока пыли от основных факторов насыпных клинкерных слоев // Научный альманах, Тамбов: Изд-во ООО «Консалтинговая компания Юком», 2015. № 3. С. 111–115.
- 5 Агарков А.М. Направления совершенствования конструкций циклонных аппаратов // Эпоха науки. 2015. № 4. С. 393-395.
- 6 Агарков А.М., Шарапов Р.Р., Бойчук И.П., Прокопенко В.С. Гидравлическое сопротивление концентратора // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 6. С. 160–163.
- 7 Овсянников Ю.Г., Агарков А.М. Циклонные пылеуловители аспирационных систем / Инновационные материалы, технологии и оборудование для строительства современных транспортных сооружений: сб. докладов Междунар. науч.–практ. конф. // Белгор. гос. технол. ун-т, Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. Т. II. С. 161–165.
- 8 Овсянников Ю.Г., Агарков А.М. Экспериментальные исследования аэродинамических характеристик системы аспирации с принудительной рециркуляцией / Инновационные материалы, технологии и оборудование для строительства современных транспортных сооружений: сб. докладов Междунар. науч.–практ. конф. // Белгор. гос. технол. ун-т, Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. Т. II. С. 166–169.
- 9 Прокопенко В.С., Шарапов Ринат Р., Агарков А.М., Шарапов Р.Р. Оптимизация работы оборудования для получения тонкодисперсных порошков // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 1. С. 80-83.
- 10 Романович А.А. Исследование процесса помола материалов предварительно измельченных в пресс-волковом измельчителе // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 5. С. 150-155.

- 11 Романович А.А., Орехова Т.Н., Мещеряков С.А., Прокопенко В.С. Технология получения минеральных добавок // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2015. № 5. С. 188-192.
- 12 Уваров В.А., Клюев С.В., Орехова Т.Н., Клюев А.В., Дураченко А.В. Получение высококачественного фибробетона с использованием противоточного пневмосмесителя // Промышленное и гражданское строительство. 2014. № 8. С. 54-56.
- 13 Харламов Е.В., Шарапов Р.Р., Харламова В.В., Прокопенко В.С. Сепаратор кипящего слоя для разделения минерального сырья // Механизация строительства. 2015. № 8 (854). С. 37-39.
- 14 Шарапов Р.Р. Энергетические параметры работы шаровых мельниц замкнутого цикла измельчения // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2007. № 3. С. 82-86.
- 15 Шарапов Р.Р., Бойчук И.П., Агарков А.М., Прокопенко В.С. Уравнение движения взвешенной в потоке воздуха частицы в концентраторе // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 5. С. 175-178.
- 16 Шарапов Р.Р., Прокопенко В.С., Шарапов Ринат Р., Агарков А.М. Моделирование процесса разделения тонкодисперсных материалов в динамических сепараторах // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2015. № 2. С. 84-89.

ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА С РЕАКЦИОННО-АКТИВНЫМ МИНЕРАЛЬНЫМ КОМПОНЕНТОМ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕТОНОВ

**Саламанова М.Ш., канд. техн. наук, доц.,
Бисултанов Р.Г., инженер,
Муртазаева Т.С.-А., инженер**
*Грозненский нефтяной технический университет
имени акад. М.Д. Миллионщикова*

Опыт высотного строительства в Чеченской Республике также имеет небольшой срок и представлен комплексом высотных зданий "Грозный Сити". Но на этом масштабное строительство уникальных и высотных комплексов не остановилось и в настоящее время начаты работы по возведению башни «Ахмат тауэр» высотой более 400 метров (рис. 1).

С конца 2015 года ведутся работы по устройству буронабивных свай с одновременной разработкой котлована под основание высотной башни. В соответствии с проектом, на устройство основания требуются 216 буронабивных свай диаметром 1,5 м и глубиной 65 м, которые будут нести нагрузку от сплошного плитного ростверка.

Устройство конструктивных элементов многофункционального высотного здания «Ахмат тауэр» требует обязательного применения высококачественных модифицированных бетонов с линейкой классов от В40 и выше до В150.

Подобные высококачественные бетоны гарантированно обеспечивают повышенные параметры эксплуатационной надежности зданий и сооружений, работающих в условиях различного сочетания воздействий окружающей среды и собственных нагрузок здания [4].

Широкая номенклатура современных бетонных композитов и апробированные технологические приемы применения, предложенные отечественными и зарубежными учеными, позволила отработать принципиально новые эффективные технологические схемы их получения. В основу получения таких бетонов положено использование эффективных химических модификаторов, улучшающих реологические свойства бетонных смесей и способствующие повышению его физико-механических показателей, реакционно-активных тонкоизмельченных минеральных компонентов природного и техногенного происхождения, а также микроармирующих элементов [1,3].



Рисунок 1. Многофункциональный комплекс «Ахмат-Таур»

Особое внимание уделяется крупному заполнителю, прочность которого должна быть не менее чем на 20 % выше прочности бетона, а максимальная крупность заполнителя не должна превышать 8-20 мм. Обычно в качестве крупного заполнителя используется тщательно фракционированный прочный щебень (базальт, боксит, диабаз, кварц), который в сравнении с гравием обладает лучшим сцеплением с растворной составляющей бетона. Помимо повышенных требований к физико-механическим и техническим показателям, заполнители должны быть тщательно промыты, не должны содержать пыли, глины, гумуса и др. Таким образом, к настоящему времени накоплен определенный опыт производства высококачественных бетонов, который, однако, необходимо адаптировать под конкретные условия производства [2].

В научно-техническом центре коллективного пользования «Современные строительные материалы и технологии» ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова с начала 2000 годов проводятся экспериментальные исследования, направленные на получение и оптимизацию рецептур высококачественного и долговечного бетона. Результаты проведенных в этом направлении исследований показали, что существующий сырьевой потенциал Чеченской Республики позволяет

получать бетоны до класса В 40, а если расширить географию использования природных ресурсов регионами СКФО, то можно получить высококачественные бетоны класса В90-В100.

Как известно, получение высококачественных бетонов основано на управлении структурообразованием цементного камня через использование высокоактивных цемента. Но в нашей стране такие цементы практически не производятся, а выпускаемые цементы ПЦ – 500 по своим свойствам уступают зарубежным производителям. Поэтому особую роль в модификации структуры бетона играют реакционно-активные тонкоизмельченные минеральные компоненты природного и техногенного происхождения [5].

В технологии бетона реакционно-активные минеральные добавки традиционно рассматриваются как компоненты реализующие значительные резервы экономии цемента, повышения прочности, улучшения ряда других свойств бетона [7]. Их используют для получения композиционных вяжущих и они могут быть разделены на две большие группы:

- минеральные добавки, обладающие гидравлическими свойствами (АМД);

- добавки – наполнители, улучшающие зерновой состав и структуру затвердевшего цементного камня и бетона.

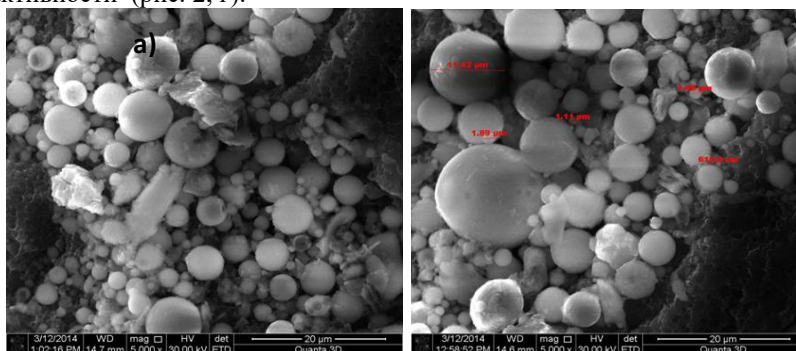
В качестве минеральных добавок первой группы применяют гранулированный шлак, природные или искусственные пуццоланы, топливные золы, микрокремнезем, вулканические горные породы, трепел, глиеж, обожженные сланцы и др. Ко второй группе относят добавки, способствующие улучшению порового пространства бетона, существенно не повышающие водопотребность цемента, а также не снижающие долговечность бетона (доломит, известняк, кварцевый песок и др.).

В рамках работ, проводимых в этом направлении, нами разработаны рецептуры модифицированных бетонов с комплексным использованием композиционного вяжущего, в составе которого используются минеральные добавки различного происхождения, химической добавки Полипласт СП-1 и высококачественных фракционированных наполнителей.

Северный Кавказ обладает большими запасами природного сырья для развития данных разработок, месторождения известняков, доломитов, песчаников, вулканических горных пород, мелких кварцевых песков практически неисчерпаемы. Установлено, что известняковая мука содержит в своем составе частички кальцита, которые находясь в тонкодисперсном состоянии будут равномерно распределяться в объеме

цементной матрицы тем самым, микроармируя его изнутри [2]. Кроме того, за долгие годы функционирования промышленных предприятий и эксплуатации ТЭЦ накоплены тысячи тонн техногенного сырья, занимающие значительные территории и загрязняющие окружающую среду [3]. В первую очередь к ним относятся золошлаковые отходы, являющиеся ценным сырьем для производства композиционных вяжущих материалов.

Исследование зерен реакционно-активных тонкоизмельченных минеральных компонентов различного генезиса осуществлялось на растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200 i с интегрированной системой микроанализа Genesis Apex 2 EDS от EDAX, в результате было выявлено, что поверхность зольных микросфер не содержит дефектов в виде наростов или трещин, имеются неровности различной формы и размеров, а у отдельных микросфер установлена закрытая пористость оболочек (рис. 2, а). Вулканический пепел имеет скрыто- или мелкокристаллическую структуру и большую пористость, присущую эффузивным пирокластическим породам (рис. 2, б). Поверхность зерен известняковой муки представлена неровностями различной формы и размеров, установлена закрытая пористость оболочек у отдельных частиц (рис. 2, в). Частицы зерен кварцевого порошка имеют изометрические, осколочной формы частицы, возможно нарастание регенерационных каемок, имеющих оптическую ориентировку, иногда это приводит к восстановлению кристаллографических форм, преобладают микронные частицы, что свидетельствует о повышенной активности (рис. 2, г).



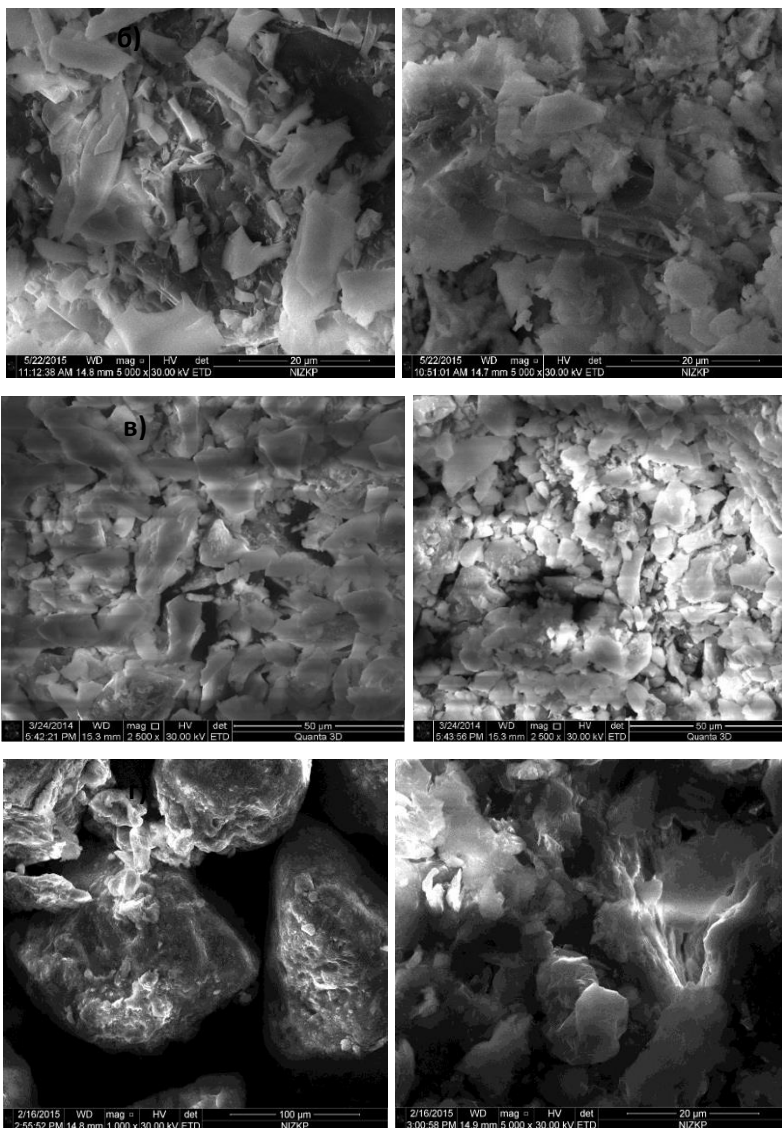


Рисунок 2 – Микрофотографии: а) зольных микросфер ТЭЦ г. Грозного; б) частиц вулканического пепла; в) частиц известняковой муки; г) зерен песка Веденского месторождения

Для разработки составов композиционного вяжущего и степени наполнения системы «портландцемент – минеральная добавка» исследованные минеральные добавки подвергались помолу в лабораторной шаровой мельнице в течение 20, 30 и 40 минут. Удельная поверхность активных минеральных добавок определялась на приборе ПСХ-12 [3], результаты испытаний приведены на рисунке 3.

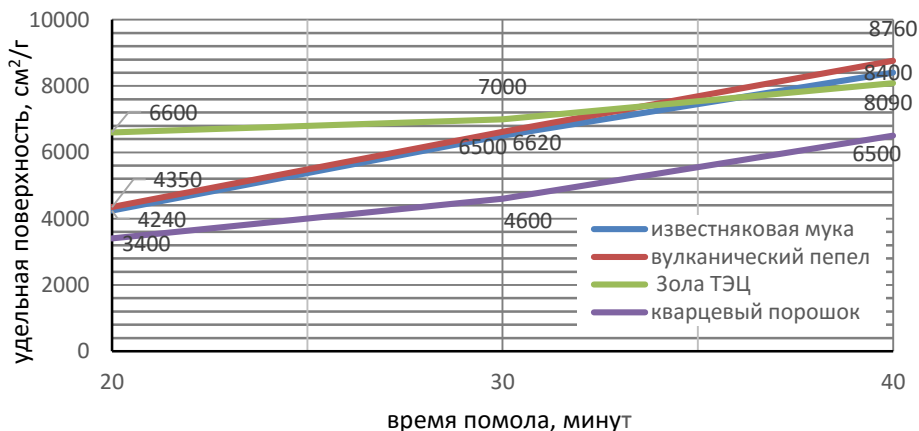


Рисунок 3. Зависимость удельной поверхности минерального компонента от времени помола

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наиболее рациональное время помола - 30 минут. Полученная удельная поверхность минеральных добавок создает более плотную упаковку цементного камня, не меняя при этом водопотребность композиционного вяжущего.

С целью установления оптимального насыщения системы портландцемент–минеральная добавка (ПЦ:МД) приготавливались составы композиционных вяжущих в соотношении ПЦ:МД=70:30 и ПЦ:МД=60:40 и определялись свойства вяжущего (табл. 1

Таблица 1 – Свойства композиционного вяжущего (КВ)

Вяжущее	Соотноше - ние ПЦ:МД	Нормальн ая густота, %	Активност ь, МПа
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, ГУП «ЧЕЧЕНЦЕМЕНТ» (3376 см ² /г)	100:0	25,0	52,2
Цемент+известняковая мука (6500 см ² /г)	70:30	25,5	53,7
Цемент+ кварцевый порошок (4600 см ² /г)		24,6	55,3
Цемент+ зола ТЭЦ (7000 см ² /г)		26,4	38,4
Цемент+ вулканический пепел (6620 см ² /г)		25,2	58,1
Цемент+известняковая мука (6500 см ² /г)	60:40	25,8	42,1
Цемент+ кварцевый порошок (4600 см ² /г)		27,0	44,2
Цемент+ зола ТЭЦ (7000 см ² /г)		26,6	34,6
Цемент+ вулканический пепел (6620 см ² /г)		27,0	46,7

Результаты проведенных исследований показали, что наиболее рациональными являются составы композиционных вяжущих с использованием минеральных добавок из вулканического пепла и кварцевого порошка с соотношением 70:30 % с удельной поверхностью 6620 см²/г и 4600 см²/г соответственно, при этом характерен максимальный прирост активности вяжущего и незначительное увеличение нормальной густоты, а также возможна экономия до 30% портландцемента.

Далее приготавливались формовочные смеси, в составы которых входили разработанные рецептуры композиционного вяжущего на исследованных минеральных добавках (ПЦ:МД=70:30 %). Как было отмечено выше, для получения высококачественных бетонов

необходимы качественные и прочные заполнители. В виду того, что в Чеченской Республике отсутствует такой заполнитель, то кубовидный щебень из гранит-диабазовых пород фракции 5-10 и 10-20 мм, приобретался для испытаний из РСО-Алания. Мелкий заполнитель был получен фракционированием кварцево-полевошпатового песка $M_{кр} = 2,8$ – ГОСТ 8736 Алагирского месторождения с мелким кварцевым песком $M_{кр} = 1,8$ Червленского месторождения – ГОСТ 8736, в соотношении 75:25 %, которое было принято в результате экспериментальных исследований. Основные свойства заполнителей Алагирского месторождения приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные свойства заполнителей

Песок Алагирского месторождения фракции 0-5 мм							
Наименование показателя		Значение показателя					
Зерновой состав песка	Размер сит, мм	5	2,5	1,25	0,63	0,135	0,16
	Частные остатки, %	0,9	17,4	12,3	25,8	30,5	10,5
	Полные остатки, %	0,9	18,3	30,6	56,4	86,9	97,4
Модуль крупности		2,87					
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %		0,9					
Истинная плотность зерен, кг/м ³		2690					
Насыпная плотность, кг/м ³		1450					
Пустотность песка, %		45,8					
Щебень Алагирского месторождения фракции 5-20 мм							
Наименование показателя		Значение показателя					
Зерновой состав щебня	Размер сит, мм	12,5	10	7,5	5	<5	
	Частные остатки, %	0,0	9,2	38,6	42,5	9,3	

	Полные остатки, %	0,0	9,2	47,8	90,3	99,6
Определение прочности щебня		M1200				
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %		0,8				
Истинная плотность зерен, кг/м ³		2700				
Насыпная плотность, кг/м ³		1450				
Содержание дробленых зерен, %		85,2				
Определение содержания зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой форм, %		12,2				
Пустотность щебня, %		44,9				

С применением предложенных компонентов была получена бетонная смесь с осадкой конуса от 5 до 10 см, соответствующая марке по подвижности П2. Из бетонной смеси каждого состава формовалось 9 образцов-кубов с ребром 10 см, из них 6 образцов подвергались тепловлажностной обработке в пропарочной камере по режиму 2+3+7+2 часа при температуре изотермической выдержки 80 °С, остальные подвергались естественному твердению в течение 28 суток. В таблице 3-4 приведены экспериментальные составы и свойства исследуемых бетонов.

Таблица 3 – Составы исследуемых бетонов

№ состава	Расход материалов, кг/м ³									В/Ц
	П Ц	Щ	П	В	Д	Реакционно-активный компонент				
						ИМ	ВП	З	КП	
1	31 5	1120	78 0	16 7	3, 9	135	-	-	-	0,37
2	31 5	1120	78 0	17 1	3, 9	-	135	-	-	0,38
3	31 5	1120	78 0	17 6	4, 2	-	-	135	-	0,39

4	31 5	1120	78 0	16 2	3, 8	-	-	-	135	0,36
5	33 6	1100	79 0	17 8	3, 9	144	-	-	-	0,37
6	33 6	1100	79 0	18 0	3, 9	-	144	-	-	0,38
7	33 6	1100	79 0	18 7	4, 2	-	-	144	-	0,39
8	33 6	1100	79 0	17 3	3, 8	-	-	-	144	0,36
9	45 0	1120	78 0	16 2	3, 5	-	-	-	-	0,36
10	48 0	1100	79 0	17 8	3, 4	-	-	-	-	0,37

Примечание: ПЦ– портландцемент; Щ – Алагирский щебень фракции 5-20 мм; П– фракционированный мелкий заполнитель на основе кварцево-полевошпатового песка Алагирского месторождения и песка Червленского месторождения; Д – добавка Полипласт СП-1 в % от массы цемента; ИМ– известняковая мука; ВП– вулканический пепел; З– зола ТЭЦ г. Грозного; КП– кварцевый порошок; В/Ц– водоцементное отношение.

Таблица 4 – Физико-механические свойства бетона

№ состава	Подвижность смеси, ОК, см	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа		
			после ТВО	Через 27сут после ТВО	В возрасте 28 сут естественного твердения
1.	5	2353	45,7	47,6	46,2
2.	5	2358	54,1	56,6	52,8
3.	6	2350	42,2	42,8	42,4
4.	5	2352	52,3	54,7	51,6
5.	5	2516	52,1	53,4	50,5

6.	5	2518	55,8	58,9	55,2
7.	6	2510	45,1	48,9	44,3
8.	5	2516	53,9	56,8	54,7
9.	6	2370	50,1	50,5	44,2
10.	6	2382	51,8	52,3	46,8

Анализ результатов испытаний показал, что прочностные характеристики бетона изменяются как в зависимости от вида применяемого тонкоизмельченного минерального наполнителя, так от расхода вяжущего. Установлено, что прочность бетона после пропаривания по заданному режиму и через 27 суток последующего твердения незначительно превышают показатели прочности бетона естественного твердения. Следовательно, разработанные рецептуры бетонов можно использовать при монолитном строительстве. Кроме того, использование композиционного вяжущего с использованием вулканического пепла дает лучшие результаты прочности на сжатие в сравнении с бетоном на бездобавочном портландцементе [8].

Изучение эксплуатационных характеристик, таких как водостойкость, морозостойкость и водонепроницаемость, показало, что все эти свойства зависят от состава композиционного вяжущего и его активности, а также от вида и значения показателя пористости материала (табл. 5, рис. 4).

Таблица 5 – Эксплуатационные свойства бетона на композиционном вяжущем (КВ)

Показатель	Реакционно-активный компонент			
	ИМ	ВП	З	КВ
Рецептура КВ, %	70:30	70:30	70:30	70:30
Активность КВ, МПа	53,7	58,1	38,4	55,3
Предел прочности при сжатии, МПа	46,20	52,80	42,40	51,60
Предел прочности при изгибе, МПа	3,13	3,96	2,87	3,42
Пористость, %	9,70	7,60	12,40	6,90
Морозостойкость, цикл	F300	F350	F200	F350
Выдерживаемое давление, МПа	1,40	1,60	1,20	1,80
Водопоглощение, %	4,20	3,50	5,20	3,60

Водостойкость, коэффициент размягчения	K_p	–	0,79	0,89	0,63	0,90
--	-------	---	------	------	------	------

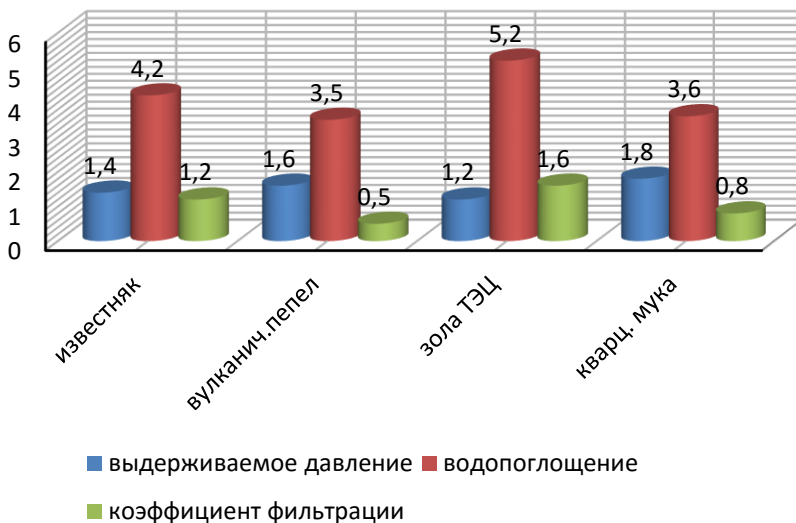


Рисунок 4 – Зависимость давления воды от водопоглощения и коэффициента фильтрации

Таким образом, по результатам проведенных исследований доказана эффективность модификации структуры бетона реакционно-активным тонкоизмельченным минеральным компонентом природного и техногенного происхождения в комплексе с химической добавкой Полипласт СП-1. Данные разработки позволяют получать высококачественные бетоны класса для монолитного строительства, в том числе и высотного. Предложенные рецептуры бетона позволяют принимать экономически оправданные решения, но при этом они не снижают надежность и эксплуатационную долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций.

Список литературы

- 1 Баженов Ю.М., Фаликман В.Р. Новый век: новые эффективные бетоны и технологии // Материалы 1 Всероссийской конференции . М., 2001. С. 91-101.

- 2 Баженов Ю.М. Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АСВ. 2006. 289 с.
- 3 ГОСТ Р 56178-2014 Модификаторы органо-минеральные типа МБ для бетонов, строительных растворов и сухих смесей. –М.: Стандартиформ. 28 с.
- 4 Каприелов С.С., Травуш В.И., Карпенко Н.И., Кардумян Г.С. и др. Модифицированные бетоны нового поколения в сооружениях ММДЦ «Москва –Сити» // Строительные материалы, № 10, 2006, С. 8-12.
- 5 Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С. Новые модифицированные бетоны. –М.: ООО Мастер Бетон. 2015. 258 с.
- 6 Муртазаев С-А.Ю., Исмаилова З.Х. Использование местных техногенных отходов в мелкозернистых бетонах // Строительные материалы. 2008. №3. С. 57–58.
- 7 Муртазаев С-А.Ю. Саламанова М.Ш., Бисултанов Р.Г. Влияние тонкодисперсных микронаполнителей из вулканического пепла на свойства бетонов Сборник статей международной научно-практической конференции, посвященной 95-летию ФГБОУ ВПО «ГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова». Грозный: ГНТУ. 2015. Т 1. С.171-176.
- 8 Саламанова М.Ш., Сайдумов М.С., Муртазаева, Т.С-А., Хубаев М. С-М. Высококачественные модифицированные бетоны на основе минеральных добавок и суперпластификаторов различной природы // Инновации и инвестиции. 2015. №8. С. 159-163.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА

Саламанова М.Ш., канд. техн. наук, доц.,

Сайдумов М.С., канд. техн. наук, доц.,

Тулаев З.А., инженер

*Грозненский нефтяной технический университет
имени акад. М.Д. Миллионщикова*

Широкое распространение в технологии цемента получили активные минеральные добавки, в качестве которых используются природные вещества вулканического происхождения, обладающие пуццоланическим связыванием портландита. По данным многочисленных исследований [5,6] их применение позволило достигнуть высоких результатов в технологии обычного и высокопрочного бетонов повышенной долговечности.

По химическому составу добавки вулканического происхождения состоят в основном из кремнезема и глинозема (70—90%), в них присутствует небольшое количество СаО и MgO (2—4%), щелочей Na₂O и K₂O (3—8%) и гидратной воды, удаляемой при прокаливании (5—10%). По фазовому составу они представляют собой смесь частично аморфизованного стекла (50—80%) и некоторых силикатов и алюмосиликатов, а также их гидратов в кристаллическом состоянии. Обычно в них содержатся и различные примеси. Плотность вулканических пород колеблется в пределах 2300—2600 кг/м³. Насыпная масса в среднем 1200—2000 кг/м³ [4,7].

Горные породы вулканического происхождения в России обнаружены в Кабардино-Балкарии, и они являются уникальным сырьем для строительной индустрии. В Республике известно семь известных месторождений вулканических пород: Заюковское (вулканический туф), Каменское (вулканический туф), Куркужинское (вулканический туф, пепел), Лечинкаевское (облицовочный туф), Нальчикское (вулканический туф, пепел, пемза), Кенженское (вулканический пепел, вулканический туф), Белореченское (вулканический пепел

Вулканический пепел здесь применяют в качестве мелкого заполнителя в керамзитобетоне, в плотных и поризованных конструкционно-теплоизоляционных пеплобетонах классов В3,5-В7,5 средней плотностью 1200-1550 кг/м³ и в штукатурных растворах.

В научно-техническом центре коллективного пользования «Современные строительные материалы и технологии» ГГНТУ имени

академика М.Д. Миллионщикова проводятся экспериментальные исследования и разработки, направленные создание высокофункциональных бетонов с использованием горных пород вулканического происхождения и эффективных суперпластификаторов. Обязательным элементом разработки является комплексное введение в состав бетона реакционно-способных порошковых минеральных компонентов и органических модификаторов, называемых органоминеральными добавками (ОМД).

Традиционная технология приготовления ОМД (рис.1) предусматривает затворение водными растворами ПАВ предварительно размолотого минерального компонента и дальнейшее высушивание при температуре 150...170°C до остаточной влажности материала 1...1,5 %. Полученная порошкообразная добавка легко формируется и поддается брикетированию. В таком виде ОМД легко складывается, транспортируется, дозируется и вводится в бетонную смесь.

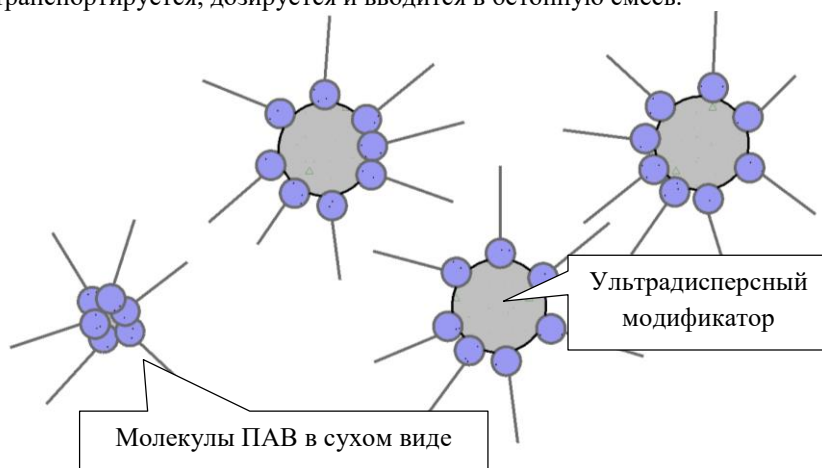


Рисунок 1. Структура органоминеральной добавки

В данной работе предложена технология приготовления ОМД с использованием предварительно размолотого минерального наполнителя с дальнейшим его размолотом совместно с порошкообразным ПАВ, до определенной удельной поверхности. Тем самым, реализуется основной принцип механохимической активации поверхности минерального наполнителя, способствующий повышению его поверхностной энергии. Присутствие молекул ПАВ предотвращает

сближение тонкодисперсных частиц наполнителя и стабилизирует его свойства, а, следовательно, становится носителем ПАВ.

Для проверки выдвинутой рабочей гипотезы был выполнен эксперимент с привлечением различных по химическому составу и механизму действия пластифицирующих добавок:

- С-3 - суперпластификатор на основе сульфированных нафталиноформальдегидных соединений в форме порошка;
- ЛСТ - суперпластификатор лигносульфонат технический в форме порошка;
- REOMAX PC 3904 P - гиперпластификатор на основе модифицированных и стабилизированных поликарбоксилатных сополимеров в форме порошка.

Суперпластификаторы С-3 и ЛСТ это известные добавки, механизм действия основан на эффекте электростатического отталкивания частиц цемента и минеральной добавки и стабилизации суспензии. Действие пластификатора нового типа REOMAX PC 3904 P основано на совокупности электростатического и пространственного эффекта, который достигается с помощью боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилатного эфира.

Перечисленные пластификаторы использованы в составе комплексных добавок, подготовленных различными способами (табл. 1).

Рецептура ОМД подобрана экспериментальным путем, обеспечивая необходимые условия для эффективного синтеза композиционного вяжущего. Содержание вулканического пепла 20% от массы цемента, при этом концентрация пластификаторов в вяжущем изменяется от 0,2 до 1,5 % от массы цемента, что соответствует существующим рекомендациям по дозировке: С-3 — от 0,2 до 1,0; ЛСТ - от 0,2 до 1,5; REOMAX PC 3904 P - от 0,5 до 1,0 % от массы цемента.

Совместный помол минеральной и органической составляющих в роликовой мельнице в течение 1 ч (удельная поверхность ОМД 970 м²/кг) был осуществлен с целью механохимической активации добавок обоих видов, а также усиления процесса адсорбции пластификаторов на поверхности вулканического пепла, вплоть до хемосорбции.

Таблица 1 – Состав и способ подготовки ОМД

Шифр смеси	Состав ОМД, %		Способ подготовки
	Вулкан. пепел	пластификатор	
Вулкан. пепел + С-3	20	1	Совместный помол в роликовой мельнице
Вулкан. пепел + ЛСТ	20	1	Совместный помол в роликовой мельнице
Вулкан. пепел + REOMAX	20	1	Совместный помол в роликовой мельнице

Приготовленные органоминеральные добавки были перемешаны совместно с цементом в соотношении 21:79 %. Из полученных композиций было приготовлено тесто нормальной густоты и сформованы кубики 70x70x70 мм для испытания прочностных характеристик. Исследования проводились в сравнении с ЦЕМ I 42,5Н Чире Юртовского цементного завода, а также композициями, содержащими минеральную и органические добавки в отдельности. Результаты испытаний композиционного вяжущего приведены в таблице 2.

Все исследованные органоминеральные добавки проявили водоредуцирующее действие, так как отмечено снижение показателя нормальной густоты композиционных вяжущих. Наилучшим водоредуцирующим действием обладает композиционное вяжущее Цемент+(Вулкан. пепел + REOMAX) снижающие нормальную густоту до 20 %.

Так же использование органоминеральных добавок приводит к повышению прочности, как в ранние сроки твердения, так и в возрасте 28 суток. Наиболее эффективной следует считать ОМД «Вулканический пепел + REOMAX», приготовленную путем совместного помола и механохимической активации в роликовой мельнице вулканического пепла и гиперпластификатора REOMAX РС 3904 Р. Совместный помол приводит, как бы, к внутреннему проникновению гиперпластификатора

на поверхность частиц вулканического пепла, тем самым усиливая процесс его мономолекулярной адсорбции, а также способствуя тонкому помолу и активации пепла.

Таблица 2– Результаты испытаний композиционных вяжущих с ОМД

Вяжущее	Нормальная густота, %	Предел прочности на сжатие, МПа, в возрасте, сут.	
		7	28
ЦЕМ I 42,5Н	24,5	34,5	52,2
Цемент + Вулкан. пепел	25,2	39,7	54,8
Цемент + (Вулкан. пепел + С-3)	22,4	40,5	56,5
Цемент + (Вулкан. пепел +ЛСТ)	22,2	40,7	57,5
Цемент+(Вулкан. пепел + REOMAX)	20,1	43,1	70,2

Таким образом, разработаны составы композиционного вяжущего на основе вулканического пепла с активностью 70 МПа, доказана эффективность использования гиперпластификатора REOMAX PC 3904 Р на основе поликарбоксилатных сополимеров в форме порошка.

Список литературы:

- 1 Aitcin P.C. Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow. Cem. and Concr. Res., 2000; 30, pp. 1349-1359. Walraven J.C. Concrete a new century. Proc. of the 1st FIB Congr., Tokyo, 2002. PP. 11-22.
- 2 Bentur A. Cement materials - nine millennia and a new century: past, present and future. / A. Bentur // Journ. of materials in civil eng. 2002. №1. PP. 2-22.
- 3 Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш., Ватаев У.В. Цементная промышленность Чеченской республики // журнал Вестник Академии наук ЧР. Грозный, 2014 № 1 (22). С. 109-114.
- 4 Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны // М.: АСВ, 2006. 289 с.
- 5 Хежев Т.А., Хежев Х.А. Экспериментально-теоретические исследования огнезащитных свойств гипсовеермикулитобетонов с добавками вулканических горных пород // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: материалы 4-й Международной конференции. Архангельск. 2010. С. 153–156.

- 6 Ахматов М.А. Применение отходов камнепиления туфкарьеров и рыхлых пористых пород в качестве заполнителей легких бетонов и конструкций из них. Нальчик. 1981. 128 с.
- 7 Саламанова М.Ш., Исмаилова З.Х. Формирование структуры и свойств эффективных модифицированных бетонов // Международная заочная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности». Тамбов, 2014. С. 141-145.

РАЗРАБОТКА ЯЧЕЙСТЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО И КОНСТРУКЦИОННЫХ СЛОЕВ СИЛИКАТНОГО МНОГОСЛОЙНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННО- ДЕКОРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

**Смолий В.А., канд. техн. наук,
Яценко Е.А., д-р техн. наук, проф.,
Косарев А.С.,**

Гольцман Б.М., канд. техн. наук
*Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова*

В связи с развитием новых технологий строительства зданий и ужесточением требований к их энергетической эффективности традиционные строительные материалы (железобетон, кирпич, дерево) уже не способны в однослойной ограждающей конструкции обеспечить требуемое значение термического сопротивления. Современные объекты крупнопанельного домостроения остро нуждаются в эффективных конструкционных и вспомогательных функциональных материалах, обеспечивающих надежное функционирование ограждающих стеновых конструкций, энергоэффективность, экологическую и пожарную безопасность, высокое качество микроклимата помещений. В многоэтажном домостроении распространение получили системы, в которых теплоизоляционные материалы расположены внутри стеновой ограждающей конструкции. Это достаточно недорогой способ возведения ограждающей конструкции, обладающий рядом несомненных преимуществ, таких как: сравнительно небольшая толщина и, соответственно, вес стеновой конструкции, высокая тепловая эффективность, огнестойкость. Однако, трехслойные ограждающие конструкции, кроме достоинств, обладают и рядом недостатков, таких как: высокая трудоемкость и многостадийность их производства, а также недостаточно изученный и проверенный вопрос поведения и долговечности различных типов теплоизоляционных материалов внутри конструкции.

Так, согласно требованиям ГОСТ 31310-2005, в современных трехслойных железобетонных стеновых панелях в качестве теплоизоляционного слоя следует применять жесткие теплоизоляционные плиты из: полистирольного пенопласта марки 25 или 35 по ГОСТ 15588-2014, минеральной ваты на основе базальтового и

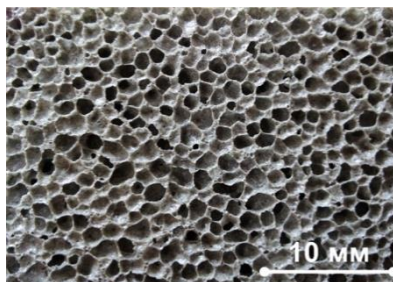
стеклянного волокна на синтетическом связующем по ГОСТ 9573-2012, ГОСТ 22950-95 и ГОСТ 10499-95. Основные критерии при выборе теплоизоляционных материалов (ТИМ) для трехслойных стеновых панелей следующие: коэффициент теплопроводности материала должен быть не более $0,08 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$, номинальная плотность – не более $200 \text{ кг}/\text{м}^3$, биостойкость и долговечность, срок сохранения теплозащитных свойств в эксплуатационных условиях не должен быть меньше расчетного срока службы панели в целом, санитарно-эпидемиологическая безопасность и негорючесть. По большому счету, рынок теплоизоляционных материалов ограничен горючими и небезопасными пенопластами и недолговечными, боящимися влаги, волокнистыми материалами. Но самое главное, нормативный срок службы большинства ТИМ составляет в среднем 20-30 лет, что значительно ниже срока эксплуатации зданий. На сегодняшний день наиболее эффективным материалом, отвечающим требованиям энергоэффективности, экологической безопасности и долговечности, является пеностекло (ячеистое стекло) [1]. Это легкий (плотностью $150\text{--}400 \text{ кг}/\text{м}^3$), виброустойчивый, негорючий, влагонепроницаемый материал, обладающий атмосферо- и химической устойчивостью, способный принимать любые формы, подвергаться механической обработке, образовывать крупноблочные строительные конструкции отдельно или в комбинациях с другими строительными материалами (гипсом, бетоном, камнем, керамикой, металлом) и покрытиями [1]. Однако несмотря на накопленный значительный опыт получения пеностекла, современные отечественные образцы уступают лучшим мировым образцам, кроме того производство пеностекольных плит и щебня в России по-прежнему имеет высокую себестоимость, а перевозки пеностекла нерентабельны.

В связи с этим, актуальной является разработка такой технологии получения пеностекла (ячеистого стекла), которая бы позволила снизить себестоимость материала без ухудшения его физико-механических свойств, и позволила бы ему успешно конкурировать с распространенными на российском рынке полимерными и волокнистыми теплоизоляционными материалами, а в дальнейшем при комплексном подходе к вопросам технологии, менеджмента и инвестирования со временем вытеснить традиционно используемые недолговечные, небезопасные, горючие ТИМ.

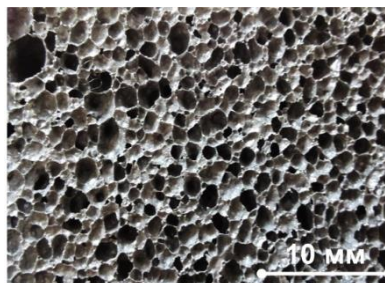
Одно из направлений снижения стоимости – использование невостребованного минерального сырья – техногенных отходов, в частности, золошлаковых отходов угольных ТЭС (ЗШО). Исследования

по разработке составов и технологии пеностекла с использованием природных и техногенных материалов проводились научными группами Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (Н.И. Минько, О.В. Пучка и др.), Томского политехнического университета (О.В. Казьмина, В.И. Верещагин и др.), Восточно-Сибирского государственного технологического университета (Д.Р. Дамдинова, В.Е. Павлов и др.), Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (Е.А. Яценко, В.А. Смолий и др.) и др. Проведенные данными научными коллективами исследования показали, что золошлаковые отходы, вырабатываемые на электростанциях России, по своему химическому составу близки к силикатным материалам [2, 3]: SiO_2 (40-60 %), CaO (2-20 %), Al_2O_3 (20-30 %), MgO (0,1-5 %), K_2O (0,2-4,5), что позволяет прогнозировать возможность синтеза на их основе ячеистого стеклокристаллического материала, обладающего высокими технико-эксплуатационными характеристиками.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные составы шихт (рисунок 1) для изготовления структурных элементов (слоев) силикатного многослойного композиционного теплоизоляционно-декоративного материала:



а) состав № 1



б) состав № 2

Рисунок 1 – Микроструктура опытных образцов

- для получения плит из ячеистого стекла (рисунок 2, а) - среднего, теплоизоляционного слоя композита - выбран состав № 1 (рисунок 1, а): золошлаковые отходы – 20 мас. %, стеклобой – 70 мас. %, порообразователь и модифицирующая добавка – 10 мас. %;

- для получения пористого гравия (рисунок 2, б), применяемого в качестве заполнителя для приготовления конструктивно-теплоизоляционного легкого бетона по ГОСТ 25820-2014 (рисунок 2, в) - внутреннего и наружного слоев композита - выбран состав № 2 (рисунок

1, б): золошлаковые отходы – 50 мас. %, стеклобой – 40 мас. %, первичный глицериновый порообразователь и модифицирующая добавка – 10 мас. %; вторичный порообразователь – плавень – 10 мас. % (сверх 100 %).

Для исследования физико-химических процессов, протекающих при термической обработке синтезируемых материалов, был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА). Из сравнительного анализа кривых ДТА было установлено, что введение золошлаковых отходов в состав материала смещает протекание процессов в более высокотемпературную область. Так, согласно полученным данным, температура начала размягчения стекломассы смещается от 720 °С для состава без ЗШО к 750 °С для состава № 1 с 20 мас. % ЗШО и 800 °С для состава № 2 с 50 мас. % ЗШО. Кроме того, наличие большого количества ЗШО в составе № 2 обуславливает пониженную интенсивность и большую длительность протекания процессов, что дополнительно способствует эффекту частичного поглощения и сглаживанию кривых ДТА. На основании результатов проведенного анализа были установлены температурно-временные режимы процесса вспенивания разрабатываемых материалов: для состава № 1 – 840 °С / 10 минут, для состава № 2 – 890 °С / 30 минут.

Синтез опытных образцов теплоизоляционных плит из ячеистого стекла (350x350x100 мм) и искусственного пористого гравия (фракции 5-10 мм) в лабораторных условиях осуществляли по традиционной «порошковой» технологии, которая предусматривает следующие стадии производства: приготовление тонкодисперсной шихты (~ 200 мкм) и брикетирование образцов (для гравия – грануляция, для плит - формование), спекание шихты с одновременной ее поризацией в муфельной электропечи при установленных температуре и времени: 840 °С / 10 мин. – для плит и 890 °С / 30 мин. – для гравия. Для закрепления пористой структуры после процесса поризации следовало резкое охлаждение с заданной температуры вспенивания до 600 °С в течение 10 мин. и снятие температурных напряжений – отжиг, протекающий при самопроизвольном охлаждении муфельной электропечи с температуры 600 °С в течение 4-5 часов до 50 °С.

Для определения фазового состава стекломатериалов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА). Результаты РФА подтверждают, что введение 20 мас. % ЗШО в состав № 1 не оказывает значимого влияния на структуру материала, которая представлена рентгеноаморфной стеклофазой с интенсивным гало в интервале углов съемки 2 θ от 18 до 35 °. Гало в данном интервале межплоскостных расстояний характерно для аморфного кремнезема, кристаллические образования отсутствуют. В

то же время состав № 2 характеризуется образованием зародышей кристаллов, представляющих собой смесь соединений оксида кремния, а преобладающим компонентом является α -тридимит. Таким образом, состав № 2 корректнее будет называть не пеностеклом, а пеностеклокристаллическим материалом. Кроме того, наличие кристаллической фазы повышает прочность ячеистого материала, что подтверждается экспериментальными данными [4, 5, 6].

Таким образом, можно заключить, что состав № 1, в целом, не отличается по фазовому составу и структуре от традиционного пеностекла. Процессы при термической обработке шихт протекают при практически одинаковых температурах, а сам материал представлен исключительно стеклообразной рентгеноаморфной фазой. Состав № 2 отличается большей «инерционностью» за счет повышенного содержания золошлаковых отходов, что обуславливает значительное замедление всех процессов структурообразования и, соответственно, образование кристаллической фазы, представленной соединениями кремнезема.

На рисунке 2 представлены фотографии изготовленных в лабораторных условиях опытных образцов: теплоизоляционной плиты из ячеистого стекла, искусственного пористого гравия и конструктивно-теплоизоляционного легкого бетона на его основе.



а) плита из ячеистого стекла б) искусственный пористый гравий в) теплоизоляционный легкий бетон

Рисунок 2 – Фотографии опытных образцов разработанных строительных теплоизоляционных материалов

Силикатный многослойный композиционный теплоизоляционно-декоративный материал (рисунок 3) представляет собой упрощенный (без армирования) пример трехслойной стеновой панели толщиной 300 мм с декоративным покрытием для оценки теплофизических характеристик, в состав которой входят следующие слои:

- средний – теплоизоляционный слой толщиной 100 мм, изготовленный из опытного образца плиты из ячеистого стекла плотностью 180-200 кг/м³ (рисунок 2, а);

- внутренний и наружный – конструкционно-теплоизоляционные слои толщиной 100 мм каждый, изготовленные из легкого бетона по ГОСТ 25820-2014 плотностью 700 кг/м^3 (рисунок 2, в), в котором в качестве заполнителя использован опытный образец искусственного пористого гравия, насыпная плотность которого составляет $400\text{-}450 \text{ кг/м}^3$ (рисунок 2, б);

- наружный защитно-декоративный слой, расположенный с фасадной стороны панели и предназначенный для защиты основных слоев от внешних климатических воздействий, а также для выполнения декоративных функций. Защитно-декоративный слой может состоять из следующих слоев: слоя из раствора или бетона, слоя облицовки фасадной плиткой или листовыми фасадными отделочными изделиями, отделочного покрытия (например, краски), гидрофобного покрытия или слоев из других материалов и изделий, выполняющих защитные и декоративные функции. Для примера, на поверхность разработанного силикатного многослойного материала нанесена фасадная керамическая плитка (рисунок 3).

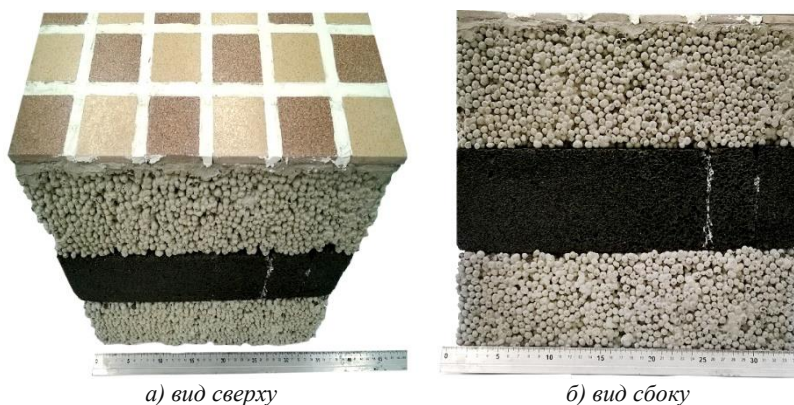


Рисунок 3 – Опытный образец силикатного многослойного композиционного теплоизоляционно-декоративного материала

Результаты радиологических исследований золошлаковых отходов ТЭС Ростовской области и разработанных ячеистых стекломатериалов, проведенные в лаборатории ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области», показали, что удельная эффективная активность естественных радионуклидов ($A_{эфф}$) составляет: для золошлаковых отходов – не более 260 Бк/кг , для стекломатериалов – не более 120 Бк/кг . Таким образом, данные материалы можно отнести к I классу

строительных материалов ($A_{эфф} \leq 370$ Бк/кг) согласно ГОСТ 30108-94 область применения – все виды строительства.

Таким образом, актуальной является задача установления физико-химических закономерностей высокотемпературного формирования структуры пористого теплоизоляционного слоя композита и низкотемпературного автоклавного синтеза силикатного многослойного композиционного теплоизоляционно-декоративного материала, позволяющая осуществлять направленный синтез высококачественных материалов с заданным комплексом технологических свойств и эксплуатационных характеристик, что, в свою очередь, позволит решить спектр проблем в области строительства, энергосбережения, экологии и рационального природопользования.

Работа выполнена в ЮРГПУ(НПИ) при финансовой поддержке ФГБУ «Российский фонд фундаментальных исследований» в рамках договора № 31 16-33-60136 от 02.12.2015 г. по научному проекту № 16-33-60136 «Физико-химические закономерности получения силикатного многослойного композиционного теплоизоляционно-декоративного материала» (руководитель – Смолий В.А.).

Список литературы

1 Неорганические теплоизоляционные материалы. Научные основы и технология / Н.И. Минько, О.В. Пучка, М.Н. Степанова и др. ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова. - Белгород : БГТУ, 2014. - 262 с.

2 Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справочное пособие / В.Г. Пантелеев, Э.А. Ларина, В.А. Мелентьев и др.; Под ред. В.А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. – 288 с.

3 Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Smoliy V.A., Kosarev A.S., Bezuglov R.V. Investigation of the Influence of Foaming Agents' Type and Ratio on the Foaming and Reactionary Abilities of Foamed Slag Glass // Biosciences Biotechnology Research Asia. - 2015. - Т. 12. - Р. 625-632.

4 Смолий В.А., Косарев А.С., Яценко Е.А. Зависимость реакционной и вспенивающей способности композиций органических и неорганических порообразователей ячеистого теплоизоляционного строительного стекломатериала от их соотношения и свойств // Техника и технология силикатов. - 2015. - Т. 22, № 4. - С. 7-12.

5 Яценко Е.А., Зубехин А.П., Гольцман Б.М., Смолий В.А., Косарев А.С. Исследование факторов, влияющих на свойства и структуру пеношлакостекла // Стекло и керамика. - 2014. - № 4. - С. 3-6.

6 Яценко Е.А., Смолий В.А., Косарев А.С., Гольцман Б.М., Деева А.С. Синтез пеностекла на основе комбинированных отходов промышленности // Научное обозрение. - 2013. - № 8. - С. 70-75.

НОВЫЙ ФАСАДНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, СПОСОБНЫЙ К САМООЧИЩЕНИЮ

**Соколова Е.В., магистрант,
Закревская Л.В., канд. техн. наук, доц.,
Гавриленко А.А., магистрант,
Любин П.А., магистрант**

*Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых*

Фасады зданий и памятники архитектуры в условиях большого города нуждаются в защите от агрессивных воздействий окружающей среды. Развитие автомобильного транспорта привело к массовому выбросу в окружающую среду твердых продуктов сгорания топлива, адсорбция которых, помимо разрушающего действия стеновых панелей, проявляется в виде трудносмываемых загрязнений на поверхности.

Именно поэтому в последнее время проводятся интенсивные исследования по разработке и производству самоочищающихся или устойчивых к загрязнению изделий и покрытий в самых различных отраслях экономики. При этом формирование заданной наноструктуры поверхности может быть выполнено с помощью нескольких основных методик:

- создание («черчение») рельефа лазерным лучом или плазменным травлением;
- анодное окисление (алюминия) с последующим покрытием специальными веществами;
- придание формы и создание микрорельефа гравировкой;
- покрытие поверхности слоем металлических кластеров, комплексами «поверхностно-активное вещество – полимер» или сополимеров, самоорганизующихся в наноструктуры;
- нанесение суспензий наночастиц с морфологией, препятствующей образованию агломератов.

Все они в той или иной мере могут быть отнесены к нанотехнологиям, научно-практической деятельности человека по конструированию, изготовлению и применению наноразмерных объектов или структур (поверхностей) с заданными свойствами, либо аналогичных объектов или структур, созданных методами нанотехнологий.

В настоящее время находят достаточно широкое применение технологии, основанные на практической реализации "лотос-эффекта". В

середине 70-х годов прошлого века немецкими учеными-ботаниками Боннского университета Вильгельмом Бартхлоттом и Кристофом Найнуйсом было открыто явление самоочистки листьев и цветков некоторых растений. Этот феномен объясняется особым наноструктурированным состоянием их поверхности.

С помощью электронных микроскопов исследователями было обнаружено, что листья и цветки некоторых растений выделяют воскоподобное вещество кутин, представляющее собой смесь высших жирных кислот и их эфиров, которые образуют на поверхности особую структуру (нанорельеф) в виде «шипов» (рис.1).

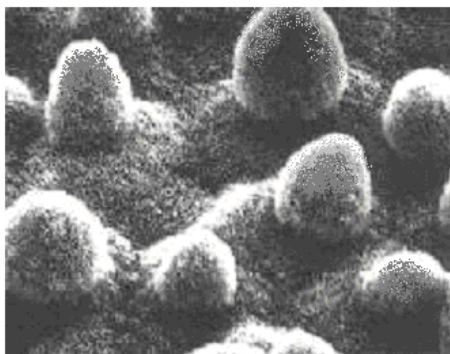


Рисунок 1- Поверхность листа лотоса под электронным микроскопом.[1]

Таким образом, лотос-эффект основан исключительно на известных физико-химических явлениях и не привязан только к живым системам; в силу этого самоочищающиеся поверхности технически можно воспроизвести для различных материалов и покрытий (рис.2).

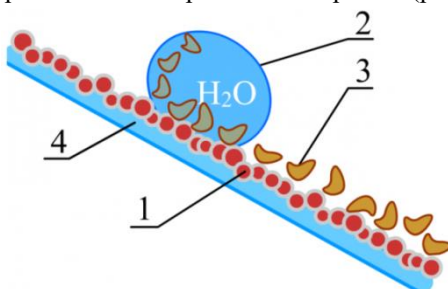


Рисунок 2 - Схема реализации лотос-эффекта: 1- нанопокрывтие; 2- капля жидкости (воды); 3- загрязнение; 4 – поверхность (стекло, керамика, шпатлевка и т.д.) [1].

В течение тысячелетий наночастицы добавлялись при производстве керамики, поэтому именно их осмысление и научное применение составляют нанотехнологию. Наночастицы имеют большую площадь поверхности по отношению к объему, обеспечивая потенциал огромной химической активности. В настоящее время в области наночастиц проделана большая работа оксидом нанотитана (нано-TiO₂) [2,3]. Добавка нано-TiO₂ очень эффективна для самоочищающихся композитов и дает дополнительные преимущества для охраны окружающей среды. Бетон с содержанием нано-TiO₂ работает как инициатор фотокаталитической деструкции таких загрязняющих веществ, как оксиды азота, оксиды углерода, летучая органика, хлорфенолы и укусы альдегиды, содержащиеся в выбросах транспортных средств и предприятий [4,5].

Владимирская область – входит в состав «Золотого кольца» и является всемирным наследием ЮНЕСКО. Во Владимиро-суздальском княжестве белым известняком были выстроены практически все значимые сооружения, такие как: Золотые Ворота, Успенский и Дмитриевский соборы.

В настоящее время стоит проблема защиты памятников архитектуры Владимирской области от воздействия выхлопных газов.

В то же время она богата месторождением доломита, представляющими собой сырьевую базу для производства строительных материалов широкого спектра применения.

Ними были подробно изучены структура (рис.3) и химический состав отходов доломита (табл.1), представляющим собой сырьевую базу для производства строительных материалов широкого спектра применения.

Таблица 1. Химический состав доломитовых отходов Владимирской области.

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	FeO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O%
2,8	0,47	0,21	<0,05	36,17	15,64	0,08
K ₂ O%	MgO%	P ₂ O ₅ %	TiO ₂ %	S _{общ} %	H ₂ O%	П.П.П.%
0,16	0,01	0,02	0,03	<0,05	<0,05	44,22

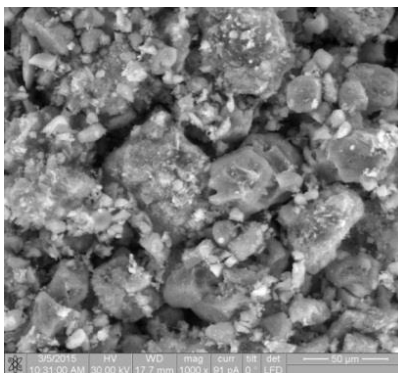


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические исследования отходов доломита

Даже беглый анализ представленных материалов, говорит о том, что это ценное минеральное сырье, достойное пристального внимания производителей композиционных материалов.

Изучение структуры доломитовых отходов показывает, что частицы доломита настолько дисперсированы, что достигают фракции порядка 10^{-9} мм (рис.3), что позволяет рассматривать их использование в качестве нанодобавки к композиционным материалам.

С учетом имеющихся данных был разработан состав для отделки и защиты фасадов от загрязнений, в состав которого вошли:

связующее (магнезиальное вяжущее, полученное при отжиге отходов доломита и его последующего измельчения);

-консервант (метацид);

-сгуститель (клей на органической основе);

-распределитель модифицирующей добавки (поликарбоксилатный суперпластификатор);

-многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), модифицированные фотокаталитически активными наночастицами в виде соединений титана, отдельно осажденными на поверхность МУНТ;

-вода остальное.

Полученные результаты с применением современных методов структурного анализа: механических испытаний, гидрофобности (контактного угла смачивания), фотокаталитических свойств (самоочищение) свидетельствуют о перспективности использования таких материалов для фасадной отделки.

Список литературы:

- 1 В.И. Балабанов «Нанотехнологии на основе «эффекта лотоса» в автомобильной промышленности». Нанотехнологическое сообщество «Нанометр», 2009
- 2 H. Li, M.-H. Zhang, J.-P. Ou. Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement [Износостойкость бетона, содержащего покрытия]. *Wear* 2006; 260(11–12):1262–6.
- 3 H. Li, M.-H. Zhang, J.-P. Ou. Flexural fatigue performance of concrete containing nanoparticles for pavement [Усталость при изгибе бетона, содержащего наночастицы для дорожного покрытия]. *Int J Fatig* 2007; 29(7):1292–301.
- 4 F. Vallee, B. Ruot, L. Bonafous, L. Guillot, N. Pimpinelli, L. Cassar, et al. Cementitious materials for self-cleaning and depolluting facade surfaces [Цементирующие материалы самоочищающихся и фасадных поверхностей]. In: RILEM proceedings (2005), PRO 41 (RILEM international symposium on environment-conscious materials and systems for sustainable development); 2004, p. 337–46.
- 5 Y. Murata, T. Obara, K. Takeuchi. Air purifying pavement: development of photocatalytic concrete blocks [Дорожное покрытие, очищающее воздух: разработка фотокаталитических бетонных блоков]. *J Adv Oxidat Technol* 1999; 4(2):227–30.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОСТЕКЛА

Степанова М.Н., канд. техн. наук, доц.,

Пучка О.В., канд. техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Как известно, пеностекло обладает достаточной совокупностью характеристик и свойств, чтобы являться перспективным и эффективным строительным материалом. При этом у пеностекла самый экономичный и эффективный коэффициент отношения срока эксплуатации материала к расходам энергии на его производство.

В настоящее время основным производителем пеностекла является ОАО «Гомельстекло», Республика Беларусь. В России организованы производства пеностекла в Московской области (ООО «Пеностек», Орехово-Зуево), в Перми (АО «Пеноситал»), во Владимире («СТЭС-Владимир»), в Чебоксарах («Дизайн-М»), в Калужской области («ДиелНю»), а также в Омской области, г. Томске, Ульяновской области. На Украине в г. Запорожье (ООО «Завод строительных теплоизоляционных материалов»), в г. Шостка (Сумская обл.). Несмотря на значимые преимущества, развитым производством пеностекла обладают лишь ряд стран: Белоруссия, США, Канада, Бельгия, Германия, Чехия, Япония, Польша и Китай [1]. Основным мировым производителем пеностекла является фирма Pittsburg Corning Europe, которая реализует продукцию 15 типов под торговой маркой «Foamglas».

Одним из перспективных направлений использования пеностекла является теплоизоляция кровель промышленных зданий. В начале 90-х годов XX века автомобильный завод «Камаз» после восстановления от пожара утеплил кровлю пеностеклом бельгийского производства. В 2006г. крупнейший Белорусский производитель грузовых автомобилей «МАЗ» использовал гомельское пеностекло для реконструкции и сооружении кровель.

Также пеностекло активно применяют при реконструкции исторических зданий.

Наиболее значимыми примерами использования пеностекла являются:



теплоизоляция при реконструкции Мариинского театра в Санкт-Петербурге;

теплозащита нефтехранилищ по проекту «Сахалин –2» нефтяной корпорации «Эксон»;
аквапарк в г. Москва;
при реконструкции Южного порта г. Москвы;
теплозащита металлических конструкций Национальной библиотеки в Минске;
теплоизоляция кровли в крытом спортивном комплексе в Могилеве;
изоляция инженерных сетей ЖК "Акварели", г. Балашиха;
утепление инженерных сетей фабрика бумажной продукции «Хаят Кимья», г. Елабуга;
теплоизоляция фасадов ЖК «Сакраменто», Московская обл.;
теплоизоляция вентелируемого фасада «Английский квартал» г. Москва;
комплектация вагоностроительных производств современных поездов «Ласточка»;
утепление цоколя ЖК «Загорье», г. Москва, ул. Загорьевская, д.2;
утепление входной группы станций метро «Жулебино», «Лермонтовский проспект», г. Москва;
утепление инженерных сетей магнитогорского металлургического комбината, г. Магнитогорск;
изоляция инженерных сетей ледовый дворец (конькобежный стадион), Сочи;
теплоизоляция трубопроводов Кировская ТЭЦ-3;
изоляция трубопроводов пивзавода «Балтика», Тула;
теплоизоляция фасадов офисного центра «Лукойл»;
техническая изоляция автоцентра «Порше», г. Москва, Рублево-Успенское шоссе.

Наиболее распространенный перечень производителей теплоизоляционных материалов на основе пеностекла представлен в табл. 1 [2].

Таблица 1 – Наиболее популярные производители пеностекла

Наименование 1	Продукция 2	Применение 3
<p>Блоки FOAMGLAS без покрытия</p>		<p>Теплоизоляция строительных и промышленных конструкций широкого профиля.</p>
<p>Плиты FOAMGLAS BOARDS с двухсторонним покрытием из стекловолокна</p>		<p>Теплоизоляция вентилируемых и штукатурных фасадов, трехслойной кирпичной кладки.</p>
<p>Блоки FOAMGLAS TAPERED с уклоном поверхности</p>		<p>Теплоизоляция плоских кровель, стилобатов для устройства заданного поверхностного уклона</p>
<p>Пеностекольные блоки НЕОПОМ без покрытия</p>		<p>Теплоизоляция плоских, эксплуатируемых и зеленых кровель, стилобатов, цоколей, фундаментов, промышленных емкостей, резервуаров и т.п.</p>
<p>Пеностекольные блоки Izostek</p>		<p>Теплоизоляция плоских и эксплуатируемые кровель, зеленых кровель, фальцевых кровель, цоколей, стилобатов, фундаментов и т.д.</p>
<p>Фасонные изделия FOAMGLAS</p>		<p>Изоляция прямых участков трубопроводов, улов, отводов. Теплоизоляция промышленного оборудования.</p>

1	2	3
<p>Фасонные изделия НЕОПОРМ</p>		<p>Изоляция прямых и криволинейных участков трубопроводов, углов, отводов. Теплоизоляция промышленного оборудования</p>
<p>Фасонные изделия Izostek</p>		<p>Изоляция прямых и криволинейных участков трубопроводов, углов, отводов. Теплоизоляция промышленного оборудования</p>
<p>ПЕНОСТЕКЛО Пеностекольный щебень</p>		<p>Теплоизоляция и дренаж фундаментов мелкого заложения, фундаментных плит, эксплуатируемых кровель, дорожных покрытий, грунтов и т.п.</p>

Современными материалами на основе пеностекла также являются Изостек, г. Красноярск, обладающий плотностью 120-210 кг/м³, теплопроводностью 0,045-0,07 Вт/м·°С [3] и пеностекло Пеноситал® [4]

Одним из интересных и перспективных направлений является получение теплоизоляционных материалов с защитно-декоративными покрытиями на основе пеностекла. В БГТУ им. В.Г. Шухова были разработаны следующие материалы:

- 1) теплоизоляционное пеностекло с использованием кристаллические сланцы и отходы обогащения железистых кварцитов КМА с покрытиями на основе отходы производства санитарно-строительной керамики, отходы керамзитового производства, молотый кварцевый песок, стеклобой [5]
- 2) теплоизоляционный композит на основе пеностекла с защитно-декоративным покрытием [6]

Таким образом, использование пеностекла является перспективным и экономически целесообразным, а получение новых материалов на его

основе должно быть одной из важных задач для строительного материаловедения.

Список литературы:

1. Минько Н.И., Пучка О.В., Евтушенко Е.И., Нарцев В.М., Сергеев С.В. Пеностекло – современный эффективный неорганический теплоизоляционный материал // Фундаментальные исследования. 2013. № 6-4. С. 849-854.
2. <http://euroterm.ru/index.php/object> Современные изоляционные материалы, комплексные энергоэффективные решения.
3. <http://izostek.ru/?Yclid=5862477972334185523> Что такое Изостек. http://www.penosteklo1.ru/penosteklo_foamglass.html Плитное и насыпное пеностекло из стеклобоя Пеноситал®
4. Бессмертный В.С., Пучка О.В., Крахт В.Б., Бахмутская О.Н., Выскребенец Л.Н., Зимовина Н.Н. Пеностекло с защитно-декоративным покрытием // Фундаментальные исследования. 2009. № 1. С. 21-22
5. Пучка О.В. Композиционный теплоизоляционный материал на основе пеностекла с защитно-декоративным покрытием по лицевой поверхности / О. В. Пучка, Н.И. Минько, М. Н. Степанова // Стекло и керамика. 2009, №2. С.3-5.

ПОЛУЧЕНИЕ ЯЧЕИСТОЙ КЕРАМИКИ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ КАРКАСОМ

**Столбоушкин А.Ю., д-р тех. наук, доц.,
Фомина О.А., канд. тех. наук,
Иванов А.И., инженер**

Сибирский государственный индустриальный университет

Для возведения однослойных наружных стен с учетом современных нормативных требований по теплозащите актуально использование материалов, относящихся к группам изделий повышенной и высокой эффективности со средней плотностью менее 1000 кг/м^3 .

Сегодня производители кирпича все чаще сталкиваются с необходимостью использования тощего малопластичного сырья, требующего введения значительного количества пластичной глины в состав шихты [1]. В тоже время, получение керамических изделий с заданным набором свойств из мало- и умеренно пластичных суглинков и кремнистых пород может быть обеспечено за счет направленного формирования рациональной упорядоченной структуры уже на стадиях массоподготовки и прессования сырца [2]. Для решения актуальной задачи получения эффективного кирпича авторами был разработан новый способ изготовления теплоэффективных стеновых керамических изделий на основе нетрадиционного низкокачественного природного сырья с пространственно организованной ячеистой структурой [3].

Целью настоящей работы являлось получение ячеистой керамики с упорядоченным каркасом вокруг макропор, имеющих стеклокристаллическую оболочку.

Работа выполнялась при поддержке Федерального Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «У.М.Н.И.К.-2015», договор № 0015495.

Реализация возможности получения эффективных стеновых керамических материалов с ячеистой структурой была проведена на примере гранулированного пеностекла и природного кремнистого сырья. В работе использовался гранулированный пеностеклокристаллический теплозвукоизоляционный материал (ГПСКМ) «Кервуд» производства ООО «Баскей Керамик» (г. Челябинск) из кремнистых пород Потанинского месторождения (Челябинская область). ГПСКМ представляет собой пористый стеклокристаллический материал, стенки пор которого остеклованы и водонепроницаемы. Гранулометрический

состав 0,63-2,5 мм, насыпная плотность 260 кг/м³. Минеральный состав представлен в основном рентгеноаморфной фазой, кварцем и полевым шпатом [4].

В качестве добавки, используемой для формирования каркаса ячеистой структуры керамических изделий, был выбран трепел Потанинского месторождения, который является тонкопористой умереннопластичной опаловой осадочной породой и состоит из мелких сферических опаловых телец (глобул) размером 0,01-0,001 мм. По химическому составу (таблица 1) сырье кислое с высоким содержанием красящих оксидов.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Наименование сырья	Массовая доля компонентов в % на абсолютно сухую навеску								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	MgO	CaO	R ₂ O	ппп
ГПСКМ «Кервуд»	78,43	7,81	4,45	-	0,45	0,75	0,22	7,89	-
Потанинский трепел	81,16	8,52	4,64	-	0,43	0,75	1,45	2,23	7,5

При планировании и проведении исследований на начальном этапе была разработана схема формирования структуры кирпича-сырца из увлажненного ГПСКМ, опудренного природным силикатным тонкодисперсным материалом (рисунок 1).

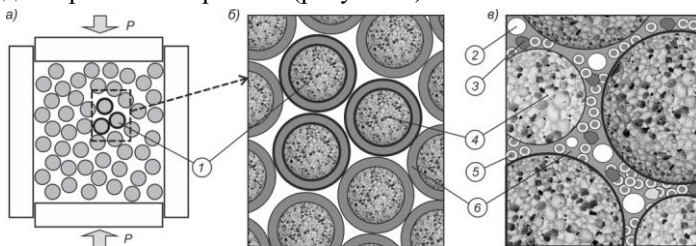


Рисунок 1 – Схема формирования ячеисто-заполненной структуры кирпича-сырца: а – схема компрессионного формования; б – опудренные гранулы из пеностекла до формования; в – структура сырца после формования: 1 – гранулированный пресс-порошок, 2 – поры, 3 – неглинистые минералы, 4 – пеностеклокристаллическая структура гранул, 5 – коллоидная фракция глинистых минералов, 6 – опудривающий слой из тонкодисперсного силикатного сырья

При компрессионном формовании сырца вначале возникают переорганизация и сближение гранул. Далее при нарастании прессового

давления происходят удаление воздуха из межгранульного пространства и одновременно необратимая пластическая деформация опудривающего слоя, в результате которой создается непрерывный каркас. Установлено, что при оптимальном давлении прессования в процессе уплотнения сырца гранулы ГПСМК не деформируются и не разрушаются.

Схема формирования ячеистой структуры керамического черепка в процессе обжига сырца из гранулированного пеностекла и природной алюмосиликатной связки представлена на рисунке 2.

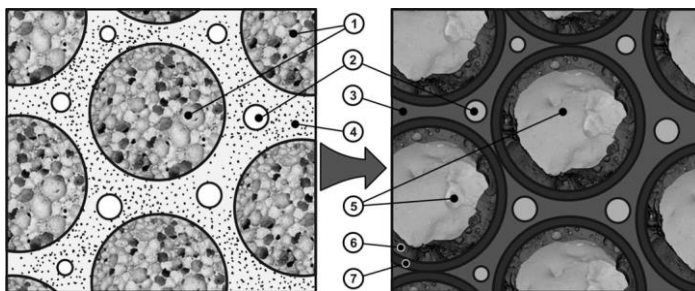


Рисунок 2 – Схема формирования ячеистой структуры керамического черепка из гранулированного сырья: 1 – пеностеклокристаллическая гранула; 2 – пора; 3 – твердая фаза черепка; 4 – матрица из глины; 5 – воздушная ячейка гранулы; 6 – внутренний оплавленный слой гранулы; 7 – граничный стеклокристаллический слой матричного композита

Керамическая шихта оптимизированного состава готовилась способом грануляции с опудриванием [4]. Состав шихты (мас. %): ГПСМК – 70, трепел потанинский – 30. Изучение ячеистой структуры полученных керамических композиционных материалов проводилось на лабораторных образцах и керамическом кирпиче, выпущенном в условиях Бердского (Новосибирская область) кирпичного завода, которые показали высокие эксплуатационные характеристики (средняя плотность менее 1000 кг/м^3 , морозостойкость более 50 циклов, предел прочности при изгибе более 4 МПа). Полученные физико-механические свойства керамического материала обычно нехарактерны для изделий полусухого прессования.

На рисунке 3 показана макроструктура эффективного керамического кирпича, обожженного при $900 \text{ }^\circ\text{C}$. При наблюдении поперечного разреза кирпича можно отметить развитую поровую текстуру материала. На макроуровне отмечается равномерное распределение пор округлой формы в твердой фазе керамического

черепка, сформированной при обжиге из опудривающего слоя трепела по поверхности гранул. Наличие системы из пространственно-организованного каркаса и макропор с преимущественными размерами 0,5-2 мм обеспечивает ячеистую структуру полученного керамического матричного композита.

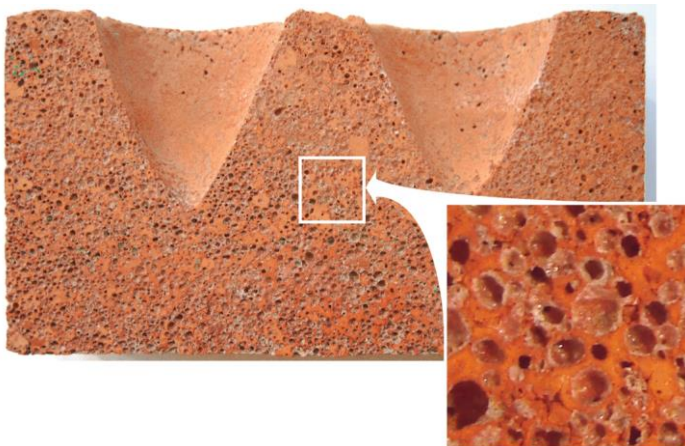


Рисунок 3 – Ячеистая структура на изломе керамического кирпича из ГПСЖМ и трепела

Исследование микроструктуры керамики (рис. 4) под электронным микроскопом показало особенности строения микро- и макропор. Поровые ячейки в основном округлой формы состоят из газовой фазы. На границе раздела между твердой и газовой средой (рис. 4, б) можно отметить выраженный оплавленный слой толщиной 30-100 мкм, представляющий собой цельную сферическую водонепроницаемую оболочку, имеющую стеклокристаллическое строение.

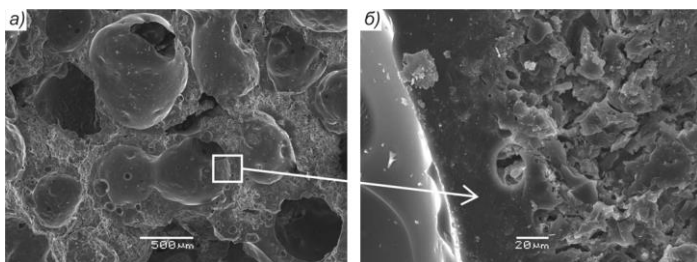


Рисунок 4 – СЭМ микрофотографии ячеистой структуры керамического черепка

на основе трепела Потанинского месторождения с использованием ГПСКМ

Особенности структуры можно объяснить тем, что в процессе обжига при температуре 850-900°С внутреннее вещество пеностеклокристаллических гранул переходит в пиропластичное состояние и образовавшаяся из него жидкая фаза выстилает внутреннюю поверхность макропоры, образовавшейся на месте гранулы за счет сил парциального давления нагретой газовой фазы и поверхностного натяжения образовавшейся жидкой фазы внутри гранулы. В результате при охлаждении расплава на месте гранул образуется стеклокристаллическая оболочка, обеспечивающая формирование замкнутых, водонепроницаемых пор и равномерно распределенную ячеистую структуру керамики.

Исследования минерального фазового состава методами петрографии и рентгеновской дифрактометрии показали, что в аморфной остеклованной массе внутренней поверхности пор находятся оплавленные и частично растворенные обломки исходных реликтовых минералов кварца и полевого шпата, а также минеральные новообразования, синтезированные в процессе обжига из твердой фазы ГПСКМ и трепела.

Выводы по результатам проведенных исследований:

- установлено, что внутренняя поверхность пор, сформированная из расплава ГПСКМ, представлена аморфной фазой с частично растворенными в ней и оплавленными обломками реликтового кварца и полевого шпата;

- полученные по разработанному способу керамические стеновые материалы ячеистой структуры соответствуют требованиям ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» для марки М150 и относятся по теплотехническим характеристикам к классу изделий повышенной эффективности.

Список литературы:

1. Шлегель, И.Ф. Проблемы полусухого прессования кирпича / И.Ф. Шлегель // Строительные материалы. 2005. № 2. С.18–19.
2. Столбоушкин, А.Ю. Рациональные способы массоподготовки сырья в технологии стеновой керамики компрессионного формования / А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Стороженко, А.И. Иванов, В.А. Сыромясов, Д.В. Акт // Строительные материалы. 2016. № 04. С. 26–30.
3. Патент № 2593832 Российская Федерация, МПК С1 С 04 В 33/13. Способ изготовления стеновых керамических изделий / А.И. Иванов, А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Стороженко; опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22.

4. Никитин, А.И. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского место рождения / А.И. Никитин, Г.И. Стороженко, Л.К. Казанцева, В.И. Верещагин // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 34–37.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТО-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Суворова О.В., канд. техн. наук,

*Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН*

Макаров Д.В., д-р. техн. наук,

*Институт проблем промышленной экологии
Севера КНЦ РАН*

Манакова Н.К., канд. техн. наук

*¹Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН*

В современном промышленном и гражданском строительстве все большее значение приобретают теплоизоляционные материалы, способные эффективно выполнять свои функции по сбережению энергетических ресурсов. В наибольшей степени всему комплексу предъявляемых требований по своим теплофизическим, противопожарным и эксплуатационным показателям удовлетворяет пеностекло [1]. Приоритетным направлением в производстве теплоизоляционных материалов, в том числе и пеностекольных, является разработка новых технологий получения качественных, конкурентоспособных материалов на основе техногенных отходов промышленности, позволяющих не только снизить себестоимость продукции, но и сберечь ценные природные ресурсы.

На основе отходов обогащения апатито-нефелиновых руд и стеклоотходов получен пеностеклокристаллический материал, который может быть рекомендован для использования в качестве теплоизоляционного облицовочного материала при строительстве и реконструкции промышленных и гражданских зданий (рис. 1) [2]. Разработка его базировалась на анализе диаграммы плавкости системы кварц (SiO_2) – альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) – пентаоксодисиликат натрия ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Состав шихты, мас. %: стеклобой 58.5-64.5, отходы обогащения апатито-нефелиновых руд 15.0-22.6, кварц 15.5-17.2, газообразователь (мел, сажа или графит) 3.3-4.0 подбирался таким образом, чтобы при температуре не более 900 °С происходило ее полное

плавление, а вязкость силикатного расплава была достаточно высокой и препятствовала укрупнению газовых пузырей и прорыву газовой фазы.

Основные технические характеристики полученного материала: плотность 200-400 кг/м³, прочность при сжатии 1.3-1.9 МПа, коэффициент теплопроводности 0.07-0.13 Вт/м·К, водопоглощение 1.75-2.95 %, морозостойкость – не менее 50 циклов. В зависимости от потребности поверхность изделий может быть гладкой или имитирующей природнокаменные материалы.



Рисунок 1 – Структура пеностеклокристаллического материала

Поверхность без дополнительной обработки имеет зеленовато-серую окраску, но может быть покрыта цветной глазурью без ухудшения эксплуатационных характеристик. В сравнении с пенополиуретаном, разработанный материал характеризуется несколько большими значениями коэффициента теплопроводности и большей плотностью. Однако в отличие от традиционного, материал негорюч, имеет большую прочность и долговечность. В отличие от легких (на пористых заполнителях) и ячеистых бетонов характеризуется гораздо меньшей величиной водопоглощения. Это обеспечивает стабильность коэффициента теплопроводности как в сухих, так и во влажных условиях эксплуатации.

Сырьем для производства материала могут служить нефелиновый продукт, кварц и стеклобой. Все компоненты сырьевой смеси представляют собой промышленные отходы. В разработанном материале используется тонкодисперсная, наиболее экологически опасная часть отвальных хвостов. Нами рассмотрена возможность использования в качестве компонента сырья стеклообразных продуктов, получаемых при сжигании ТБО.

В связи с образованием большого объема кремнеземистых продуктов при кислотной переработке апатито-нефелиновых и эвдиалитовых руд Кольского полуострова, вопрос их использования

является одним из основных при оценке экономической эффективности технологии в целом. В то же время, известно, что аморфный кремнезем может использоваться для создания пеносиликатов за счет образования вязущих композиций со щелочами [3, 4 и др.]. Источником порообразующих газов в области пиропластичного состояния являются гидратированные полисиликаты натрия, которые образуются при увлажнении высокоактивного аморфного кремнезема раствором гидроксида натрия [5]. Образующееся жидкое стекло химического состава $R_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ способно формировать хорошо развитую пористую систему при низкой температуре.

Для изготовления пеносиликатов использовали пробу кремнеземистого продукта (микрокремнезем) в количестве до 80 %, которая представляет собой тонкодисперсный порошок серо-белого цвета с удельной поверхностью $279 \text{ м}^2/\text{г}$. Отсутствие рефлексов и широко развитое гало на дифрактограммах исследованных проб свидетельствуют о их рентгеноаморфности. Насыпная плотность материала - $523 \text{ кг}/\text{м}^3$. Химический состав пробы, мас. %: SiO_2 69.90, TiO_2 0.78, Al_2O_3 0.91, Fe_2O_3 2.03, CaO 0.91, MgO 0.45, R_2O 0.35, MnO 0.32, P_2O_5 0.04, ZrO_2 4.28, п.п.п. 13.15. Термообработка проводилась в интервале температур от 600 до $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исследованиями взаимосвязей состава, технологических режимов и свойств установлены оптимальные условия получения пеносиликатов. Полученные пеносиликаты обладают мелкопористой структурой с неравномерно распределенными порами и прочностью, не превышающей 2 МПа. Применение их в качестве блочных теплоизоляционных материалов возможно при улучшении технических характеристик, в т.ч. и путем совершенствования структуры. Для вспученных теплоизоляционных материалов оптимальной считается структура, состоящая из полидисперсных по размеру равномерно распределенных пор с глянцевой поверхностью припорового слоя, разделенных тонкими плотными одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками [6]. Наличие такой структуры обеспечивает получение высококачественных материалов.

Одним из путей регулирования свойств жидкостекольной композиции с получением качественного пеносиликатного материала, является его модифицирование путем введения добавок. Согласно литературным данным введение водостойких и прочных добавок, например апатито-нефелиновых отходов и диоксида, улучшает технические свойства готового продукта за счет возможного

проникновения и распределения добавок в пустотах кристаллической структуры и микроструктуры [7].

Другим путем регулирования свойств пеносиликатов является применение исходных материалов различной дисперсности. Грубодисперсные частицы обеспечивают создание жесткого каркаса, тонкодисперсная и жидкая составляющие заполняют образующееся в нем поровое пространство. Создания такой структуры можно достичь использованием твердой фазы в виде двух и более порошков с разной крупностью [6].

Нами установлено, что введение в состав до 15 % апатито-нефелиновых отходов крупностью -1 мм приводит к повышению механической прочности образцов до 4.2 МПа при незначительном росте плотности до 0.42 г/см³.

С целью улучшения структуры пеносиликатов и увеличения прочностных характеристик в ряде экспериментов к шихте добавляли измельченный пеносиликат (ПС) фракции -1 мм в количестве 10-30% (сверх 100%). При получении образцов использовали сушку на воздухе в течение 24 часов и гидротермальную обработку при 90°C в течение 2 часов, которая, как известно, способствует ускорению образования гидратированных щелочных силикатов. При этом происходит увеличение концентрации источника газовой фазы и повышение порообразования при низких температурах до появления расплава.

Термообработку проводили при 650°C с изотермической выдержкой в течение 0.5 часа. Для стабилизации пены осуществляли резкое снижение температуры на 100-150°C с последующим медленным охлаждением до температуры окружающей среды. Получено повышение прочности до 5 МПа при одновременном увеличении плотности до 0.45 г/см³.

Исследования влияния диоксида на технические свойства пеносиликатов показали, что его введение приводит также к увеличению прочностных характеристик в среднем в 2 раза при некотором увеличении плотности (0.55 г/см³) пеносиликатов. При введении измельченного до -0.05 мм в количестве 30 % (сверх 100%) диоксида достигается увеличение прочности материала до 4.2 МПа.

Кроме того, введение измельченного диоксида способствует снижению водопоглощения и увеличению водостойкости в 2-3 раза, что избавляет от необходимости дополнительной обработки материала гидрофобизаторами.

На рис. 2 представлены блочные материалы, полученные при добавлении измельченного ПС. Управление составом шихты и

оптимальный температурный режим синтеза пеносиликатов позволяют получать материалы с широким диапазоном свойств.

При оптимальных условиях получены пеносиликаты с достаточно низкой плотностью 0,3-0,55 г/см³, высокой прочностью до 5 МПа. Полученные блочные материалы могут быть использованы в строительстве для тепловой изоляции внутренних стен, кровли, чердачных перекрытий, полов зданий и сооружений и др.

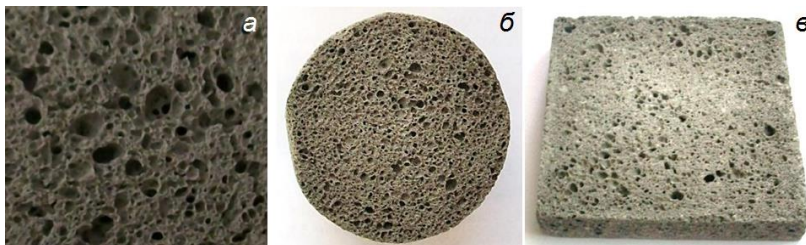


Рисунок 2 – Пеносиликаты для изготовления теплоизоляционных материалов: температура вспучивания 650°C, время выдержки 30 мин (а, в); температура вспучивания 750°C (б).

Список литературы:

1. Кетов А.А., Толмачев А.В. Пеностекло – технологические реалии и рынок // Строительные материалы. 2015. №1. С.17-31.
2. Пат. 2246457 РФ МПК⁷ С 03 С 11/00. Шихта для получения пеностекляного облицовочного материала / В.Т. Калинин, В.Н. Макаров, О.В. Суворова, Д.В. Макаров, Н.М. Кулькова. Ин-т химии и технол. редких элем. и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2003118339. Заявл. 17.06.03. Опубл. 20.02.05. Бюл. № 5.
3. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла из микрокремнезема и золы-уноса // Строительные ведомости. 2006. № 2(32). С. 19-21.
4. Тихомирова. И.Н., Скорина Т.В. Теплоизоляционные материалы на основе кремнеземсодержащего сырья // Строительные материалы. 2008. №10. С. 58-60.
5. Казанцева Л.К., Сереткин Ю.В., Железнов Д.В., Ращенко С.В. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH // Стекло и керамика. 2012. № 10. С. 37-42.
6. Углова Т.К., Новоселова С.Н., Татаринцева О.С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. №10. С.44-46
7. Верещагин В.И., Меньшикова В.К., Бурученко А.Е., Могилевская Н.В. Керамические материалы на основе диоксида // Стекло и керамика. 2010. №11. С. 13-16.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАОЛИНОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

**Сыса О.К., канд. техн. наук, доц.,
Оболенская Ю.В., бакалавр**

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г.Шухова*

В условиях быстрого развития керамической промышленности России актуальным являются проблемы использования качественного глинистого сырья отечественного производства. Применяются каолины, свойства которых обеспечивают основные технологические характеристики керамических суспензий и готовых изделий [1].

В данной работе изучена связь совершенства структуры и гранулометрического, минералогического составов российского Еленинского (КЕ-2) месторождения и украинских каолинов Глуховецкого (КС-1), Просяновского (КДН-2) месторождений с их реотехнологическими характеристиками. Также проведены исследования влияния добавления разжижителей (реотан и жидкое стекло) на скорость набора массы и прочность образцов.

Несовершенство структуры каолинита в литьевых технологиях может приводить к затруднительной разжижаемости шликеров и непостоянству их реологических характеристик. Рентгенофазовый анализ дает возможность определить степень упорядоченности структуры каолинита по значениям индекса кристалличности Хинкли (C_h) и полуширины дифракционных отражений каолинита первого и второго порядка ($d=7 \text{ \AA}$ и $d=3,5 \text{ \AA}$) [2].

В данной работе по результатам рентгенофазового анализа двух проб каждого каолина были определены средние значения индекса кристалличности по Хинкли и степени совершенства по значениям величины полуширины отражений каолинита первого и второго порядка.

Минералогический состав каолинов различных месторождений представлен на рисунках 1-3.

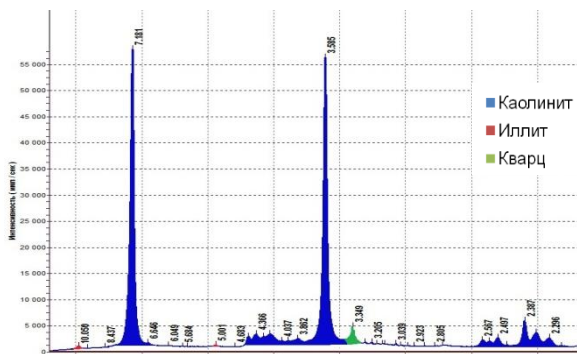


Рисунок 1 – Дифрактограмма каолина Просяновского месторождения

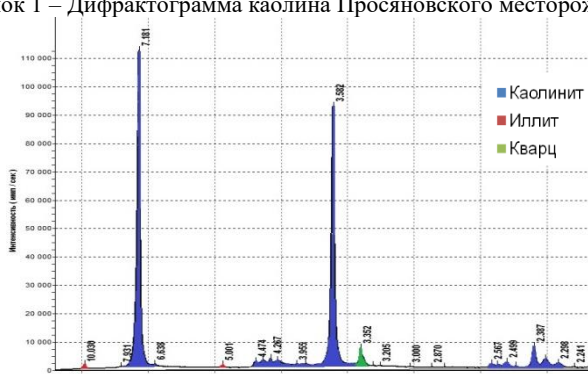


Рисунок 2 – Дифрактограмма каолина Еленинского месторождения

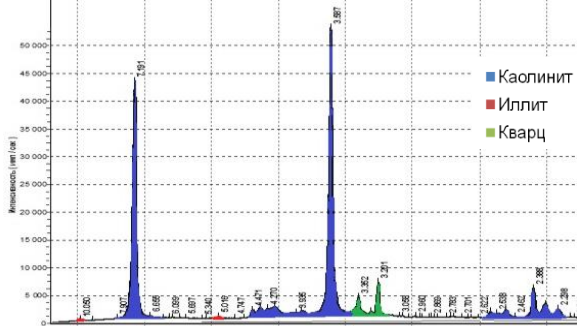


Рисунок 3 – Дифрактограмма каолина Глуховецкого месторождения

Установлено, что фазовый состав всех изучаемых каолинов практически идентичен (рис. 1-3). В то же время, упорядоченность

кристаллического строения каолинита в исследуемых материалах имеет различные показатели совершенства кристаллической структуры каолинита, изученные ранее [3]. Максимальное значение индекса кристалличности имеет глуховецкой каолин (КС-1), незначительно ему уступает просяновский, и более разупорядоченная структура и низкий Ch принадлежит еленинскому каолину. В то же время, показатели полуширины отражений первого и второго порядка имеет большее значение у просяновского каолина марки КДН-2, что свидетельствует о разупорядоченности его структуры. Еленинский каолин (КЕ-2) при этом является более совершенным. Такие противоречивые данные могут свидетельствовать о проявлении влияния различных видов дефектов кристаллической решетки каолинитов [4, 5], которые в дальнейшем по-разному будут соотноситься с реологическими характеристиками сырья.

В ранее проведенных исследованиях [3] с применением лазерного анализатора Analysette 22 Nano Tec plus было установлено, что гранулометрический состав каолинов глуховецкого и просяновского месторождений относительно равномерен среди частиц размером от 2,15 до 14мкм. У еленинского каолина отмечается максимум частиц фракции 9,3мкм и достаточное содержание фракции 2,15мкм.

Увеличенное содержание крупных частиц в еленинском каолине обеспечивает лучшие фильтрационные свойства и большую скорость набора черепка при шликерном литье санитарно-технических изделий.

Следующим этапом в исследованиях было изучение влияние добавления разжижителей (реотан и жидкое стекло) на реологические характеристики каолиновых шликеров с 50% влажностью [3]. Время истечения всех каолиновых шликеров уменьшалось после введения электролитов. Принимая во внимание разжижающую способность и стоимость электролитов, на производстве может быть рекомендовано использование комплексного разжижителя.

Дальнейшие исследования с применением вискозиметра Брукфильда DV-II+PRO установили [3], что российский еленинский каолин обладает экстремальной разжижаемостью при введении любого из электролитов со снижением эффективной вязкости на два порядка. Украинские каолины при подобных условиях снижают свою вязкость в 4-6 раз.

Изучена скорость набора массы при отливке в гипсовые формы шликеров исследуемых каолинов (рис. 4).

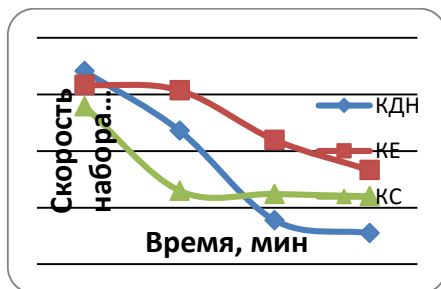


Рисунок 4 – Зависимость скорости набора массы от времени

Установлено, что еленинский каолин обладает более равномерным изменением скорости набора черепка во времени и наивысшей скоростью набора по истечении 7-10 минут, что является существенным преимуществом при использовании данного каолина в литьевых технологиях и свидетельствует об эффективности его применения на производстве.

Проведено исследование механической прочности при сжатии воздушносухих образцов каолинов. Результаты представлены на рисунке 5.

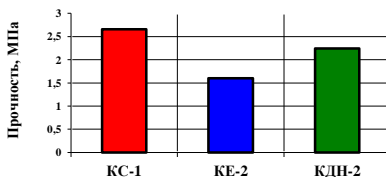


Рисунок 5 – Прочность каолинов при сжатии

Установлено, что наибольшим показателем прочности обладает глуховецкий каолин - 2,24 МПа. Прочность остальных образцов каолинов незначительно уступает данному значению и находится в пределах 1,5-2,1 МПа

Таким образом, установлено, что российский каолин еленинского месторождения обладает достаточной упорядоченностью кристаллического строения, оптимальной гранулометрией и лучшей разжижаемостью, более равномерным изменением скорости набора черепка и достаточной прочностью отливок по сравнению с украинскими каолинами глуховецкого и просяновского месторождений. Исследования

дают возможность рекомендовать данный российский каолин для производства санитарных технических изделий.

Список литературы:

- 1 Масленникова Г.Н., Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Использование каолинов различных месторождений в производстве тонкой керамики // Стекло и керамика. 2004. № 8. С. 14-24.
- 2 Сыса О.К. Особенности структурных изменений в каолинах при гидротермальной обработке // Сб. докл. Международной науч.-практич. интернет-конференции «Проблемы и достижения строительного материаловедения». Белгород: Изд-во БГТУ, 2005. С. 67-71.
- 3 Оболенская Ю.В., Крамаренко М.Н., Сыса О.К. Изучение свойств каолинов, используемых для производства санитарных керамических изделий // Сб. докл. Международной научно-технической конференции молодых ученых. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2016.
- 4 Евтушенко Е.И. Активационные процессы в технологии строительных материалов. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003. 209 с.
- 5 Евтушенко Е.И., Сыса О.К., Ляшенко О.В., Новоселов А.Г. Комплексный анализ структурных изменений гидротермально-стабилизированных каолинов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. №3. С.150-154.

ПОЛУЧЕНИЕ ВСПЕНЕННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДА ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Терещенко И.М., канд. техн. наук, доц.,

Жих Б.П., аспирант,

Кравчук А.П., канд. техн. наук, ст. преподаватель

Белорусский государственный технологический университет

Важной задачей при производстве теплоизоляционных материалов является достижение оптимального соотношения основных показателей качества: низкая теплопроводность, достаточная прочность, экологическая безопасность и цена.

Существующая классификация теплоизоляторов разделяет их на три класса: волокнистые неорганические плиты и маты, газонаполненные ячеистые полимерные материалы, неорганические теплоизоляционные материалы – керамзит, пеностекло.

Органические утеплители обладают низкой плотностью и высокой теплопроводностью вследствие содержания большого количества газовой фазы, разделенной тонкими пленками полимерного материала. Простота технологии производства таких материалов обеспечивает широкое распространение и низкую стоимость. Однако, по химической устойчивости и долговечности органополимеры существенно уступают неорганическим утеплителям. Недолговечность полимерных утеплителей, связана с известной деструкцией органополимеров [1]. Второй проблемой является пожароопасность – все пенопласты представляет собой горючий материал. И третья проблема – экологическая опасность, связанная с неизбежной окислительной деструкцией полимеров в ходе эксплуатации и выделения газообразных продуктов, не совсем полезных для здоровья.

Поэтому следует надеяться, что ориентация строительной отрасли на использование пенопластов будет не долговечной, тем более что в мировой практике тенденция замены органополимерных утеплителей на неорганические пеноматериалы в строительстве успешно реализуется.

Определенные сдвиги произошли в производстве волокнистых неорганических теплоизоляторов, используемых для теплоизоляции ограждающих конструкций. Помимо предприятий, освоивших технологию получения жестких плит из минерального стекловолокна

формованием с помощью валковых центрифуг, работают либо приступают к работе цеха по производству изделий из стекловолокна (рулонов и плит) по новейшей TEL-технологии, обеспечивающей двухстадийное формование волокон и в связи с этим более высокое качество продукции. Впрочем, применение волокнистых материалов ограничено их большим поглощением и связанным с этим ухудшением свойств.

Пеностекло обладает низкой насыпной плотностью и теплопроводностью в сочетании с высокой механической прочностью, химической стойкостью, негорючестью, долговечностью, что делает его эталоном среди неорганических теплоизоляционных материалов. Основная сложность при производстве, как блочного так и гранулированного пеностекла, заключается в несовершенстве технологии. Основой пеностекла является шихтовая смесь, состоящая из тонкоизмельченного стеклобоя и вспенивающего реагента, которая подвергается термообработке при 750–800 °С. Высокие температуры вспенивания и необходимость тонкого помола шихты также отрицательно сказывается на стоимости продукта. К тому же стеклобой является дефицитным компонентом, а специально варить стекло не целесообразно из-за высоких энергетических затрат.

В связи с этими обстоятельствами идея получения вспененных продуктов на основе промышленного стеклобоя в настоящее время не актуальна. Перспективным направлением считается получение неорганических теплоизоляционных материалов по одностадийной технологии низкотемпературного вспенивания (до 850 °С) [2]. Получение гранулированного теплоизоляционного материала в ходе однократной термообработки осуществляется на основе взаимодействия кремнеземистого сырья (природного либо техногенного) со щелочным компонентом с образованием гидросиликатов щелочных металлов. Синтезируемый в гидротермальных условиях материал в дальнейшем вспенивается при низкой температуре (350–500 °С) парами воды и остекловывается.

На кафедре технологии стекла и керамики разработана технология получения легких гранулированных материалов, обладающих комплексом свойств, присущих пеностеклу, на основе материало- и энергосберегающей технологии, выигрышным элементом которой является тип кремнеземистого сырья, отвечающего следующим требованиям:

- высокое содержание аморфного кремнезема (95–96 %);

- дисперсность, исключая необходимость тонкого измельчения;
- микропористое строение частиц, обеспечивающее высокую скорость синтеза полисиликатов на его основе.

Используемое сырье – промышленный отход, в больших количествах образующийся в технологическом процессе производства минеральных удобрений и ныне не используемый. Таким образом, в данной технологии одновременно решается проблема утилизации промышленных отходов и улучшения экологической обстановки в регионе.

Исходное сырье имеет влажность около 60 %, однако удаление влаги в технологическом процессе не требуется, поскольку найдена возможность ее отделения от твердой части и использования в качестве среды для синтеза промежуточного продукта – гидратированных полисиликатов натрия в ходе химического взаимодействия аморфного кремнезема с каустической содой.

Полисиликаты щелочных металлов занимают промежуточную нишу классификации между жидкими стеклами и золями, отличаясь от первых водостойкостью – свойством особенно важным для утеплителей. Традиционно синтез полисиликатов щелочных металлов осуществляется из золь и является многостадийным и трудоемким процессом. Новизна разработанной технологии состоит в получении полисиликатов натрия из суспензий с ограниченной влажностью, что существенно упрощает технологию синтеза и повышает динамику технологического процесса получения пеноматериалов в целом.

Способность соединений типа $R_2O \cdot nSiO_2$ образовывать после нагревания твердую неорганическую пену хорошо известна. Она особенно выражена у жидких стекол, но теряется с увеличением силикатного модуля щелочных силикатов выше некоторого предела. В связи с этим оказался необходимым определенный компромисс между плотностью вспененного продукта и его водостойкостью, что и было достигнуто в ходе отработки условий синтеза полисиликатов. Центральным звеном технологического процесса является стадия гидротермального синтеза полисиликатов на основе суспензий и NaOH. Речь идет о высокомодульной части ($M=4,2-5,3$) системы $Na_2O-SiO_2-H_2O$, при которой особое значение имеют условия синтеза гидрогеля, количество воды в нем, условия старения и др.

На последующих этапах технологического процесса происходит завершение процессов поликонденсации с формированием затвердевшей структуры гидрогеля. Далее полученный хрупкий остеклованный продукт гранулируется и подвергается однократной термической

обработке, в ходе которой формируется стеклоподобная структура при одновременном вспенивании продукта.

Ниже на рисунке 1 представлена структура вспененного гранулированного продукта.

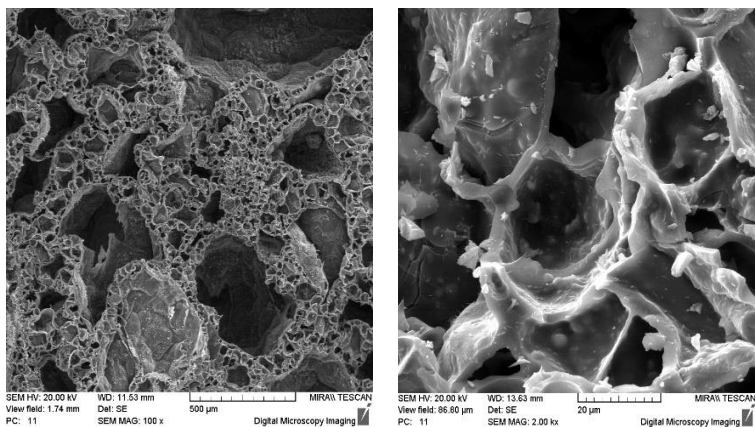


Рисунок 1 – Структура пеносиликатного материала

Как видно из рис.1 синтезированный пеноматериал обладает ячеисто-капиллярной структурой со средним размером ячеек 15–25 мкм, толщиной стенок 1–2 мкм. Характерной особенностью структуры является протекание процесса вспенивания по всему объему продукта, о чем свидетельствует поризация стенок пор.

Наряду с крупными ячейками в структуре вспененного материала присутствует множество мелких пор и тонких капилляров, которые и придают ему хорошие тепло- и звукоизоляционные свойства.

Ячеисто-капиллярная структура определяет поведение материалов в холодный период года, под дождями и заморозками, даже в незащищенном состоянии, материал не претерпевает разрушений при многократном перепаде температур. Количество воздушных пор в нем составляет до 93 % по объему при водопоглощении – до 25 %. При таком соотношении в материале остается большое количество незаполняемых влагой пор (резервных), что и придает материалу способность выдерживать до 35 циклов замораживания и размораживания без разрушения. В то же время, капиллярная структура предполагает наличие естественной миграции влаги.

Разработанный вспененный стеклообразный материал обладает низкой насыпной плотностью, в пределах 80–180 кг/м³, и характеризуется наличием открытых микропор, что делает получаемый гранулированный материал хорошим звукоизолятором и обеспечивает паропроницаемость конструкций на его основе.

Продукт не имеет запаха и выделений, в связи с чем отсутствует необходимость в герметичной дорогостоящей изоляции, нечувствителен к действию влаги, отличается хорошей паро- и газопроницаемостью («дышит»), а будучи неорганическим материалом – долговечностью, негорючестью, выдерживает воздействие температуры до 700 °С.

Гранулированный стеклообразный материал, полученный по разработанной технологии обладает широкой областью применения.

Тепло- и звукоизоляция:

- производство теплых штукатурок для стен из ячеистых бетонов;
- звуко- и теплоизоляционные межэтажные перекрытия, сэндвич – панели;
- звуко- и теплоизоляция монолитных перекрытий каркасных зданий;
- паропроницаемые ограждающие конструкции;
- использование для изоляции трубопроводов и иного оборудования, работающего при температурах до 600 °С;
- создание огнепреградительных конструкций;
- адсорбция нефтепродуктов;
- производство пеностеклобетонных панелей и блоков.

Список литературы:

1. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Физика и химия полимеров. Издательство КолосС. 2007. С. 367.
2. Мелконян Р.Г. Комплексная переработка аморфных горных пород на стекольное сырье «каназит» и ряд силикатных продуктов. Электронное периодическое научное издание «Вестник Международной академии наук. Русская секция». 2013. №1.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА БЕЛОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ПИРОФИЛЛИТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И КАОЛИНитОВОЙ ГЛИНЫ

Тимошенко Т.И., канд. техн. наук, доц.,

Зайцева Е.А., магистрант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г.Шухова*

В нашей стране промышленное производство белого цемента начато в августе 1936 г. В мировой практике строительства белый и светлоокрашенные цементы широко применяются в бетонах с привлекательной однородной поверхностью, используются при изготовлении сборных бетонных наружных панелей, сборных балок и колонн, и т.д.

В связи с вышеизложенным можно отметить, что во многих странах растет производство и потребление белого портландцемента, однако на отечественном рынке широко представлена продукция зарубежных заводов Турции, Египета, Дании, что свидетельствует о необходимости расширения производства и повышения качества БПЦ в России.

Разработанная в нашей стране технология получения декоративных цементов с применением газового или комбинированного способов отбеливания клинкера ориентирована на массовое производство дешевых цветных клинкеров и цементов светлых тонов на базе местного сырья и может с успехом применяться на ряде действующих заводов.

Для разработки теории производства высокосортного БПЦ необходимо получение систематических обширных данных, позволяющих выработать научно-обоснованные объективные и достоверные представления о фазообразовании в процессах обжига и охлаждения различных клинкерных фаз.

Для проведения исследовательской работы были использованы сырьевые материалы, химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	F	R ₂ O	ППП	Прочие	Сумма
Микроальцит	20	0,96	0,14	53,02	0,54	0	0,3	42,11	0,93	100
Пирофиллит	79	15,8	0,29	0,37	0	0,059	1,54	2,58	0,361	100
Глина	78,0	16,5	0,34	0,36	0	0	1,56	3,03	0,21	100

Сырьевые компоненты характеризуются низким содержанием оксида железа: 0,14 % в кальцийсодержащем сырье и, 0,29 и 0,34 % - в

алюмосиликатном, следовательно, по содержанию красящих оксидов возможно получение клинкера БПЦ. Наличие фтора в составе пирофиллита будет оказывать минерализующее воздействие на процесс клинкерообразования.

Для решения поставленных задач были рассчитаны и приготовлены смеси составов: микрокальцит – пирофиллит, микрокальцит – глина с коэффициентами насыщения $KH=0,91$; $0,92$ (табл.2). Значение силикатного модуля (n) составило $4,12$ для первого варианта и $3,94$ – для второго, т.е. на верхней границе диапазона оптимальных значений n , прогнозирующего качество клинкера БПЦ.

Таблица 2 – Минералогический состав клинкера, %

№ шт	Вариант №1 (микрокальцит и пирофиллит)								
	KH	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	Сумма
1	0,91	4,12	20,73	64,61	18,05	13,84	0,79	0,7	97,99
2	0,92	4,12	20,58	66,77	15,93	13,74	0,79	0,7	97,93
Вариант №2 (микрокальцит и глина)									
3	0,91	3,94	19,96	64,16	17,92	14,34	0,85	0,70	97,97
4	0,92	3,94	19,82	66,34	15,82	14,23	0,85	0,70	97,94

Данные смеси термообрабатывались при температуре $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ с изотермической выдержкой в течение 30 мин. Охлаждение производилось водным путем (водное отбеливание), такое резкое охлаждение клинкера приводит к стабилизации оксидов железа, восстановленных при высокотемпературном обжиге.

С целью снижения температуры обжига клинкера вводился оксид цинка (до $2,5\%$) в смесь №1 с $KH=0,91$ и в смесь №4 с $KH=0,92$, которые имели максимальный коэффициент светоотражения, но содержание свободного оксида кальция было выше 3% .

Исходя, из полученных данных (табл.3) можно сделать следующий вывод, что ввод добавки ZnO в количестве до $2,5\%$ снижает содержание свободного оксида кальция и увеличивает коэффициент светоотражения, причем более эффективно для варианта №2.

Таблица 3 – Свойства клинкеров БПЦ

Показатели	Вариант №1		Вариант №2	
	$KH=0,91/2,5\%ZnO$	$KH=0,91$	$KH=0,92$	$KH=0,92/2,5\% ZnO$
КО, %	90	89	84	90

Для изучения фазового состава образцы подвергались рентгенофазовому анализу (рис. 1-2) и дифференциально термическому

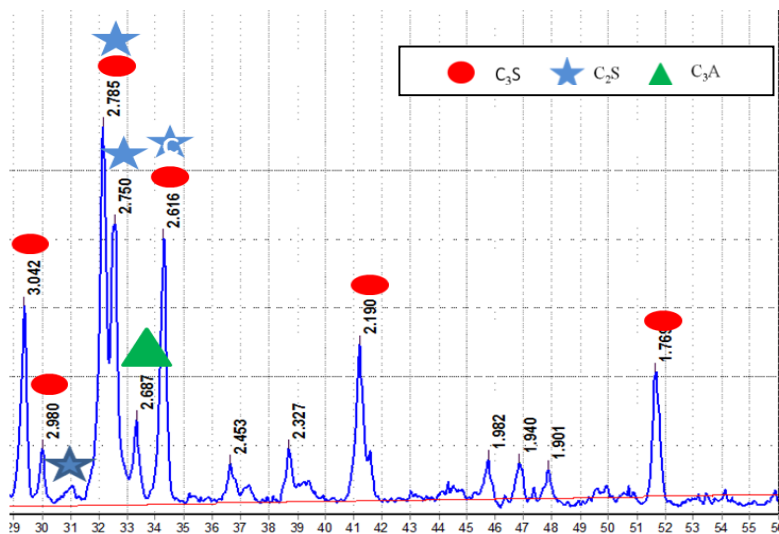


Рисунок 1 – Фазовый состав клинкера №1 с KH=0,91

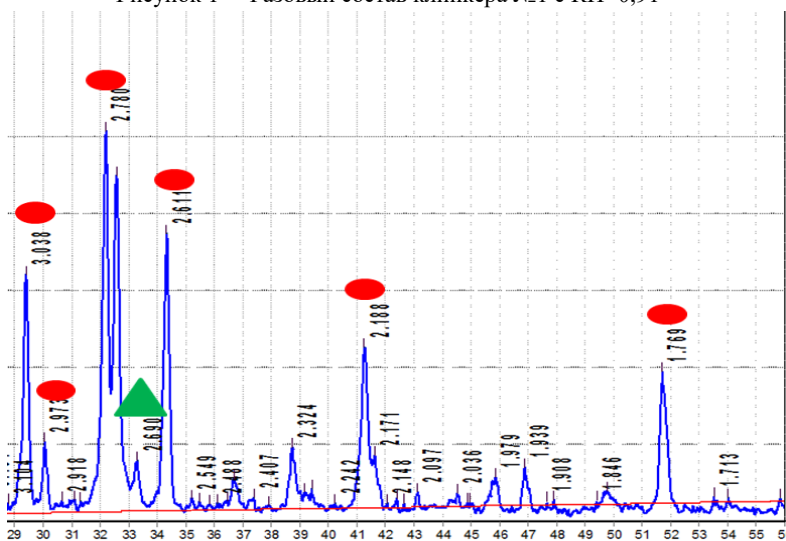


Рисунок 2 – Фазовый состав клинкера №1 с KH=0,91 с 2,5% ZnO

анализу. По результатам анализа определяют характер и интенсивность тепловых эффектов, минералогический состав исследуемого вещества и характер протекающих в нем при нагревании фазовых превращений.

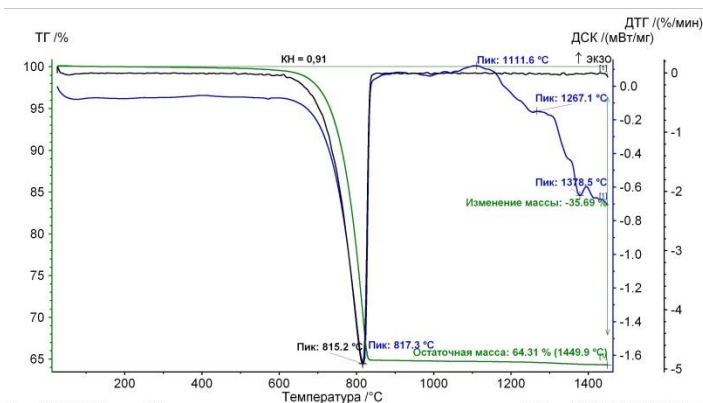


Рисунок 3 – Дериватограмма сырьевой смеси с КН=0,91

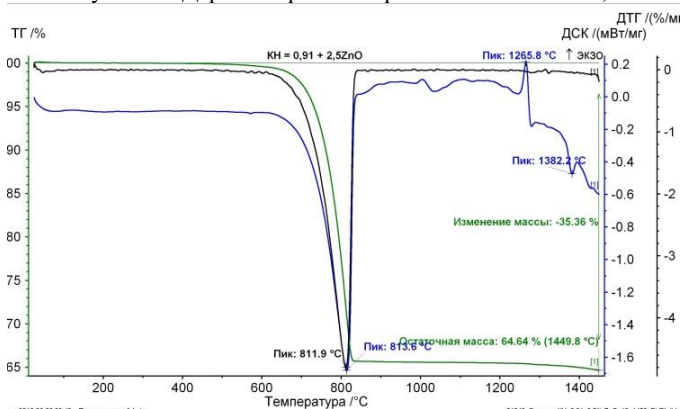


Рисунок 4 – Дериватограмма сырьевой смеси с КН=0,91+2,5% ZnO

По данным ДТА (рис.3-4) следует, что ZnO незначительно снижает температуру диссоциации CaCO_3 , экзотермический эффект при температуре 1266 °C соответствует синтезу белита в составе без добавки и в присутствии ZnO одновременному формированию белита и алюмоцинката кальция состава $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$, что выражается в изменении его профиля. Данное соединение характеризуется быстрым ростом прочности на ранних сроках твердения. Наличие добавки позволяет получить клинker с высоким содержанием алита ($d=3.04; 2.61; 1.769 \text{ \AA}$; рис. 1-2), отсутствием белита ($d=2,88 \text{ \AA}$), меньшим содержанием трехкальцевого алюмината ($d=2,698 \text{ \AA}$) и появлением алюмоцинката кальция, который при данном способе отбеливания (охлаждения)

представлен стеклофазой. Появление расплава увеличивает количество алита, о чем свидетельствует отсутствие белита.

На основании проведенных исследований установлено, что в качестве сырьевых компонентов целесообразно использовать отходы других производств: отход распила мрамора, отсев щебня – пиррофиллит и каолинитовую глину, так как при синтезе клинкеров образуются основные клинкерные минералы. Добавка ZnO в количестве 2,5% положительно влияет на производство и качество БПЦ, она снижает температуру обжига до $T_{обж}=1450$ °С, повышает коэффициент светоотражения до ультра белого ($KO \geq 90\%$). В присутствии добавки формируется алюмоцинкат кальция состава $14CaO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 6ZnO$, расплав которого ускоряет синтез алита, и при гидратации характеризуется быстрым ростом прочности.

Список литературы:

- 1 Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В. Белый портландцемент Ростов н / Д:Изд. ВузовСев.-Кавк. Регион, 2004. 263с.
- 2 Бакунов В.С. «Пиррофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау как основа керамических композитов» // журнал Стекло и керамика 2011.-№12. с 23-27.
- 3 Классен В.К. Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекций: учеб. Пособие / В.К. Классен. Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. 308 с.
- 4 Шубин В.И., Дмитриев А.М., Шутова А.В. и др. Разработка новой технологии производства высококачественных белых и цветных цементов. / Сб. «Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века», ч. 1.: «Энерго- и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов». 2000. Белгород. С. 381-385.
- 5 Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. М.. Высш. школа, 1981, 335 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИДА И СОСТАВА ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ ПРИ СИНТЕЗЕ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Тимошенко Т.И., канд. техн. наук, доц.,

Посохова М.В., магистрант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

В настоящее время одной из ведущих отраслей экономики страны является строительство. В технологии строительных материалов широко используются не только коренные породы месторождений минерального сырья, но и отходы добычи рудных и нерудных минералов, а также различные техногенные отходы. Цементная промышленность является одним из основных переработчиков промышленных отходов. Однако, не смотря на значительные успехи в этом направлении, часто использование отходов сопровождается некоторым снижением качества цемента. В то же время, в регионах с развитым промышленным потенциалом образуется огромное количество промышленных отходов, источником которых являются предприятия химии, нефтехимии, нефтепереработки, энергетики, металлургии и другие, отчисляющие значительные средства на их хранение [1]. С накоплением промышленных отходов нарушается экологическое равновесие, что фиксируется экологическими службами и проявляется в резком загрязнении окружающей среды, связанном с образованием свалок и выбросов, поэтому большое значение приобретает комплексное использование техногенных материалов с одновременным повышением эффективности производства без снижения качества цемента.

Во многих странах растет производство и потребление белого портландцемента. Наряду с природными сырьевыми материалами для получения белого портландцемента можно применять и искусственные — отходы других производств, а в связи с ограниченностью у нас в стране запасов маложелезистого природного сырья, продолжают оставаться актуальными разработки, направленные на расширение производства и повышение качества БПЦ.

В работе исследовано влияние барийсодержащей [2] и цинксодержащей добавок на формирование фаз при обжиге клинкера белого портландцемента. Для исследований использовали техногенные материалы Челябинской области, гипс и добавки: BaSO_4 , ZnO .

Особые требования по содержанию красящих оксидов предъявляются к химическому составу сырьевых компонентов для производства клинкера белого цемента. В частности, по расчету содержание оксида железа в клинкере составит 0,27 %, что позволит получать белый цемент 1-го сорта (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав сырья и клинкера

Материал	Содержание оксидов, %								Процент	Сумма
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	R ₂ O	ППП		
Микрокальцит	2,0	0,96	0,14	53,02	0,54	-	0,30	42,11	0,93	100
Каолин	53,1	33,6	0,61	0,28	-	0,42	0,88	10,8	0,31	100
Пирофиллит	79,0	15,8	0,29	0,37	-	0,15	1,54	2,58	0,27	100
Сыр. смесь	14,52	3,97	0,17	44,02	0,45	-	0,5	35,56	0,82	100
Клинкер	22,53	6,17	0,27	68,30	0,69	-	0,77	-	1,27	100

Значение коэффициента насыщения подбиралось с учетом температуры обжига и оптимального минералогического состава клинкера с минимальным содержанием фазы C₂S, которая образует широкий спектр твердых растворов, понижающих белизну клинкера.

По коэффициенту насыщения КН=0,92 и силикатному модулю $n=3,5$ рассчитан минералогический состав, приведенный в таблице 2, по которому наблюдается, что количество C₄AF=0,82 мас.%, C₂S=15,53 мас.%, и глиноземистый модуль составил 22,89.

Таблица 2 – Минералогический состав и модульные характеристики

Минералы	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO кл
мас. %	65,03	15,53	15,89	0,82	0,69
Модульные характеристики					
КН		n		p	
0,92		3,5		22,89	

Для интенсификации процесса клинкерообразования в сырьевую смесь вводились добавки: в смесь №1 – 0,2% BaSO₄; в смесь №2 – 0,2% BaSO₄+1% ZnO. Добавки взвешивались и гомогенизировались в один прием с сырьевыми компонентами. Обжиг тонкодисперсной брикетированной сырьевой смеси проводили в лабораторной печи при температуре 1450 °С с изотермической выдержкой 30 минут с

последующим резким охлаждением водой. Таким охлаждением обеспечивается прочность и белизна цемента.

Полученные спеки измельчались до удельной поверхности $400 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$. Удельная поверхность измерялась при помощи прибора ПМЦ – 500. Определение белизны клинкеров производилось измерением их коэффициентов светоотражения. Коэффициент светоотражения измерялся на блескометре, оснащённом регистрацией коэффициента отражения (КО), выраженного в процентах. В продуктах обжига определялась степень усвоения $\text{CaO}_{\text{св}}$ этилово-глицератным методом. Результаты измерений представлены в таблице 4.

Таблица 4

Клинкер	КО, %	$\text{CaO}_{\text{св}}$, %
0,2% BaSO_4	95	0,5
0,2% BaSO_4 +1% ZnO	96	0,43

Белый цемент в зависимости от степени белизны подразделяется на 3 сорта: I сорт белизна выше 80%; II сорт – выше 75%; III сорт – выше 70%. Крупные производители выпускают ультрабелый цемент, белизна которого более 90%. Анализ полученных данных позволяет сделать выводы, что полученные клинкера имеют ультрабелый коэффициент светоотражения. Исходя из результатов и ранее полученных данных [3] можно сделать вывод, что уменьшение количества добавки BaSO_4 с 0,25% до 0,2% способствует более интенсивному усвоению оксида кальция в клинкерах.

Фазовый состав спеков представлен на рисунках 1, 2.

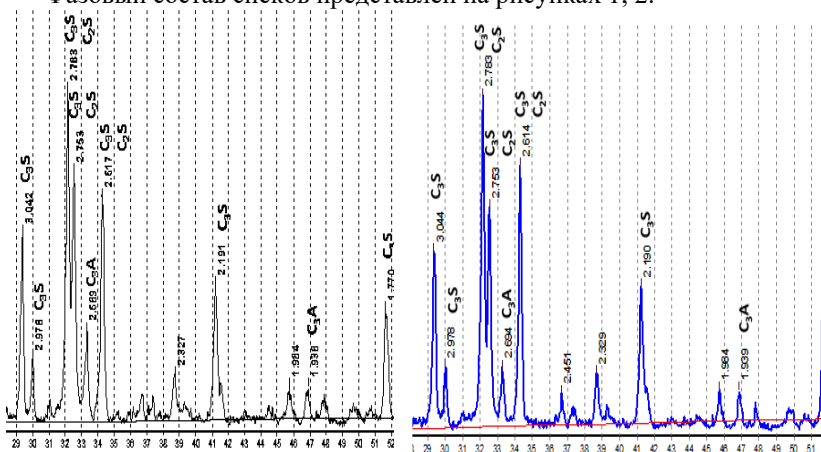


Рисунок 1 – Фазовый состав клинкера, содержащего 0,2% BaSO₄

Рисунок 2 – Фазовый состав клинкера, содержащего 0,2% BaSO₄+1% ZnO

Процессы фазообразования были исследованы методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты представлены на рисунках 3, 4.

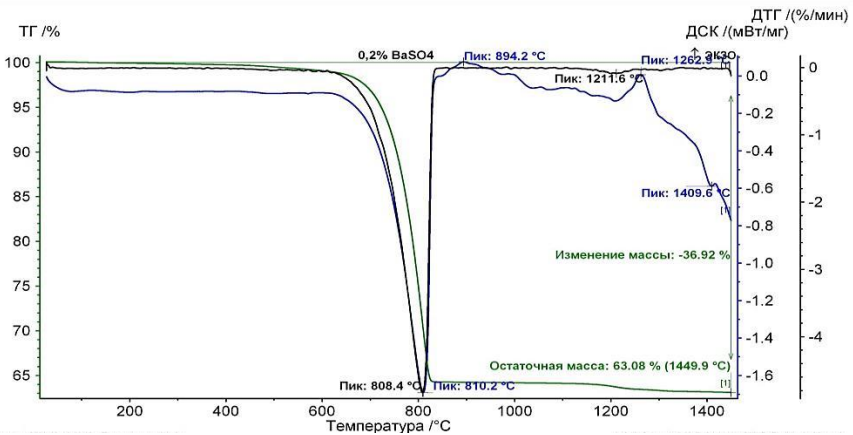


Рисунок 3 – ДТА сырьевой смеси содержащей 0,2% BaSO₄

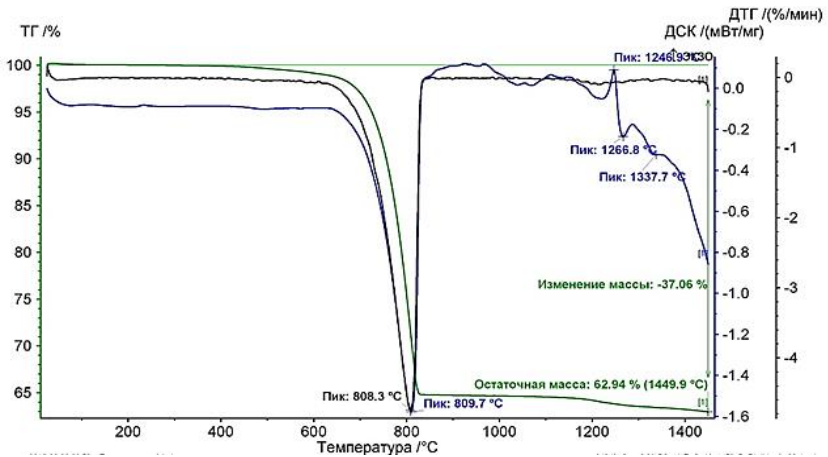


Рисунок 4 – ДТА сырьевой смеси содержащей 0,2% BaSO₄+1% ZnO,

Из полученных данных следует, что наличие оксида цинка незначительно понижает температуру диссоциации кальцита. В высокотемпературной области наблюдаются различия кривых ДТА. Двухкальциевый силикат в присутствии сульфата бария формируется в основном в диапазоне температур 1211 – 1300 °С, о чем свидетельствует широкий экзоэффект при 1262 °С, и температуре 1409 °С появляется небольшое количество расплава, который интенсифицирует алитообразование. Влияние оксида цинка выражается в понижении температуры формирования C_2S до 1246 °С и в узком температурном интервале, а также появление эндоэффекта при 1267 °С, который обусловлен плавлением алюмоцинката кальция, что подтверждается уменьшением интенсивности и площади рефлексов с $d = 2.694 \text{ \AA}$ на рис. 1, 2.

Для определения прочности при сжатии цементов изготавливались образцы-кубики размером 1,41 см, которые после суток твердения в среде насыщенной водяными парами, помещались в воду. Образцы испытывались в 2, 7 и 28 суточном возрасте. Результаты испытаний представлены в таблице 4 с ранее полученными данными [3].

Таблица 4

Состав цемента	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут.			T _{Обж}
	2	7	28	
Без добавки	33	57	61	1550
0,2% BaSO ₄	15	29	39	1450
0,25% BaSO ₄	51	75	90	1450
0,25%BaSO ₄ +1%ZnO	49	85	90	1450
0,2%BaSO ₄ +1%ZnO	22	52	57	1450

Таким образом, установлена возможность использования микрокальцита, каолина и пиррофиллита в качестве сырьевых компонентов для производства белого портландцемента с коэффициентом светоотражения, соответствующего ультрабелому; введение добавок позволяет снизить температуру обжига клинкера на 100 °С.

Список литературы:

- 1 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов: учебное пособие для

- студентов, обучающихся по специальности 270106.65 / В. В. Русина. Братск, БрГУ, 2007. 224 с.
- 2 Разинькова Н.Е. Комплексное применение барийсодержащих отходов в технологии цемента: Дис...канд. техн. наук / Н.Е. Разинькова; БГТУ им. В. Г. Шухова. Белгород, 1996. 143 с.
 - 3 Посохова М.В. Синтез белого цемента на основе техногенных отходов и добавок [Электронный ресурс]: Статья. Научная электронная библиотека «eLIBRARY.RU», 2015. Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=25571419>

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ*

**Урханова Л.А., д-р техн. наук, проф.,
Лхасаранов С.А., канд. техн. наук, ст. преп.,
Буянтуев С.Л., д-р техн. наук, проф.**
*Восточно-Сибирский государственный университет
технологий и управления*

В качестве модификаторов цементных композитов перспективными считаются углеродные наноматериалы: нанотрубки, фуллерены, астралены и др. Использование углеродных наноматериалов, в результате их комплексного физико-химического воздействия на стадии образования и твердения цементного вяжущего, приводит к повышению прочностных показателей конечного продукта [1-4]. Стоит отметить, что дозировки углеродных наноматериалов составляют 10^{-5} – 10^{-20} % от массы вяжущего вещества, и несмотря на их высокую стоимость, не вносят значительного вклада в изменение структуры материальных затрат на производство бетона.

В проводимых исследованиях для модификации цементного камня была использована фуллеренсодержащая добавка, полученная на установке при плазменной обработке угля. Под действием электродуговой плазмы из материала электродов и угля, подаваемого для газификации, в одной установке образуются синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), активированный уголь (сорбент) и углеродный наноматериал – фуллеренсодержащая сажа (ФСС) [5, 6].

Исследование физико-механических свойств цементного камня с ФСС (рис. 1) показало, что наибольший эффект увеличения прочности наблюдается у составов при концентрации 0,01%. Частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

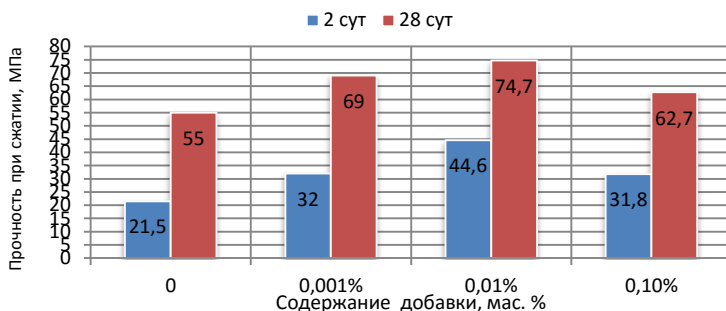


Рисунок 1 – Физико-механические показатели цементного камня с ФСС в возрасте 2 и 28 сут

Оптимальная концентрация ФСС в составе портландцемента 0,001%-0,01%, при увеличении количества добавки до 0,1% наблюдается снижение прочности цементных композитов. Данный факт связан с комплексным механизмом действия наноразмерной ФСС, в наибольшей мере проявляющимся при очень малых количествах добавки.

Исследованию кинетики тепловыделения цемента посвящено много работ отечественных и зарубежных ученых [7-9]. Отмечается, что эффект воздействия наномодифицирующих добавок на процесс гидратации цемента можно более подробно изучить и раскрыть путем определения термокинетических характеристик. Для выявления изменения процессов гидратации было проведено исследование температуры гидратации цемента (рис. 2).

Из представленных результатов видно, что при введении ФСС в количестве 0,001 и 0,01% происходит повышение максимальной температуры на 5-10 град. по сравнению с контрольным бездобавочным составом. Темп нарастания температуры при данных концентрациях более интенсивен по сравнению с контрольным составом. В то же время, при концентрации добавки 0,1% изменение температуры незначительно по сравнению с контрольным составом, что коррелирует с данными физико-механических свойств цемента.

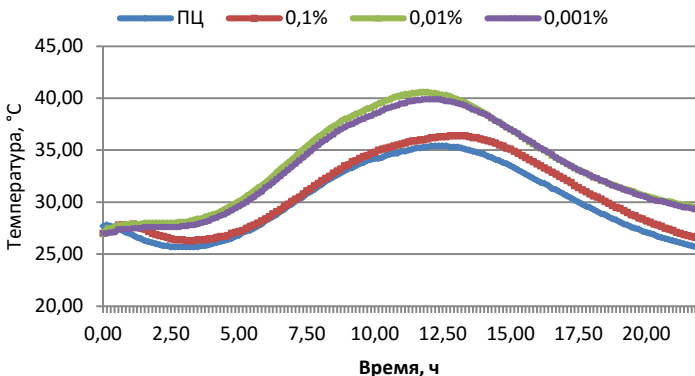


Рисунок 2 – Изменение температуры при гидратации цемента при различном содержании ФСС (% от массы цемента)

Повышение прочности модифицированного цемента происходит не только благодаря ускорению процессов его гидратации, но в том числе благодаря изменению структуры и пористости цементного камня. Методом ртутной порометрии (Quantachrome PoreMaster 33) установлено, что введение ФСС приводит к снижению суммарной пористости на 12% по сравнению с контрольным составом (табл. 1, рис. 3).

Таблица 1- Пористость цементного камня после 28 суток твердения

Состав	Суммарная пористость, см ³ /г	Диаметр пор, мкм					
		1-0,1		0,1-0,01		0,01-0,001	
		см ³ /г	%	см ³ /г	%	см ³ /г	%
Контрольный (без добавок)	0,094	0,02	21,2	0,072	76,4	0,002	2,4
ПЦ+ФСС	0,083	0,008	9,6	0,073	87,7	0,002	2,7

Анализ данных показывает улучшение капиллярно-пористой структуры цементного камня при введении ФСС в сравнении со структурой цементного камня без добавок. В технологии бетона сложилось обобщенное представление, что в структуре в цементных бетонах должны преобладать микро- и макропоры с радиусом, не превышающим 10^{-4} см, которые должны быть большей частью замкнутыми или тупиковыми [7].

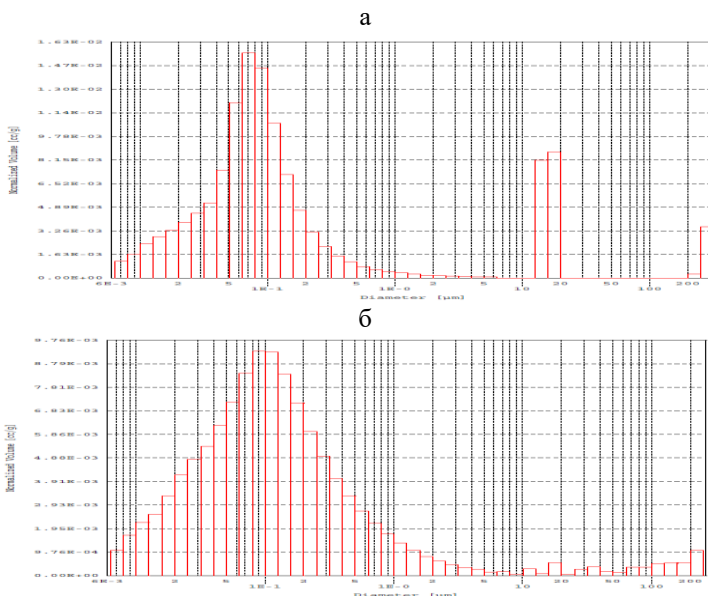


Рисунок 3 – Гистограммы распределения пор по размерам в цементном камне: а – контрольный образец, б – с введением ФСС (0,01%)

Распределение пор по размерам в цементном камне с ФСС сдвигается в сторону увеличения количества мелких пор, содержание пор диаметром 1-0,1 мкм снизилось на 11,6%, в то же время содержание пор в интервале 0,1-0,01 мкм повысилось на 11,3%. Изменение характера пористости в сторону увеличения количества мелких микропор при введении ФСС способствует созданию плотной структуры цементного камня и улучшению его физико-механических свойств.

В результате проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

- введение ФСС приводит к улучшению физико-механических свойств цемента;
- анализ температуры гидратации цемента подтверждает, что введение ФСС в оптимальных концентрациях 0,001-0,01% приводит к ускорению процессов гидратации, что связано со структурообразующим комплексным действием ФСС.
- методом ртутной порометрии установлено снижение пористости цементного камня при введении ФСС. Изменение структуры пористости

происходит благодаря комплексному воздействию ФСС на процессы гидратации и твердения цементного камня.

** Статья подготовлена в рамках выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 13.892.2014/К по теме «Получение новых композиционных материалов из расплавов горных пород и золошлаковых отходов в плазменнодуговом реакторе и исследование их физико-технических и эксплуатационных свойств» ВСГУТУ.*

Список литературы:

- 1 Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А., Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем. Междунар. конгресс «Наука и инновации в строительстве «SIB-2008». Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. Воронеж, 2008. Т. 1. Кн. 2. С. 424-429.
- 2 Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes // Carbon. 2005. №43. P. 1239-1245.
- 3 De Ibarra Y.S., Gaitero J.J., Campillo I. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions // Phys. Status Solidi A. 2006. №203. P. 1076–1081.
- 4 Swirzen, A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // Adv. Cem. Res. 2008. №20. P. 65-73.
- 5 Патент РФ 2488984. Способ получения углеродных наноматериалов с помощью энергии низкотемпературной плазмы и установка для его осуществления / Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Дамдинов Б.Б.; Заявл. 22.02.2011. Опубл. 27.07.2013. Бюл.№ 21.
- 6 Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б. Особенности получения углеродных наноматериалов методом комплексной плазменной переработки углей // Вестник ВСГУТУ. №3(42). 2013. С.21-25.
- 7 Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. 368 с.

ОКСИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С УПРАВЛЯЕМЫМ РАСШИРЕНИЕМ

Черкасов А.В., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

В качестве расширяющейся добавки возможно использование оксидов кальция и магния для получения расширяющихся цементов. Однако их использование может быть эффективным, если оксиды кальция и магния обожжены при низких температурах. Такие материалы быстро взаимодействуют с водой, образуя гидраты, объем которых в 2 раза больше объема исходных веществ, что, по мнению авторов, и вызывает расширение цементного камня. Получение расширяющихся и безусадочных цементов на основе оксида магния и кальция не получило большого распространения, вследствие меньшей изученности условий получения MgO и CaO, гидратация которых, при определенных условиях приводит к расширению цемента. Поскольку усадочные явления ухудшают строительно-технические характеристики растворов и бетонов, ученые многих стран уже давно стремились создать такой цемент, который не только не давал бы усадки, а, наоборот, вызывал бы расширение цементного камня в процессе его твердения.

Изучение механизма гидратации и расширения вяжущих систем в присутствии CaO, MgO, в частности требует своего развития ввиду противоречивости суждений исследователей по этому вопросу [1-5].

Основные усилия многих исследователей направлялись на изучение реакции гидратации веществ, которые проходят с увеличением объема: при образовании высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция либо гидроксидов кальция или магния [6]. Анализ отечественной, а также зарубежной информации свидетельствует, что подавляющее большинство выпускающихся и предлагаемых к выпуску расширяющих добавок в основном состоит из сульфоалюмината кальция, свободного окиси кальция или содержит совместно эти два компонента [7].

В литературе имеются ограниченные сведения о механизме действия CaO и MgO в качестве расширяющихся добавок. Однако, применение цементов на окисной основе весьма перспективно, т.к. гидраты оксидов кальция и магния являются стабильными соединениями и не претерпевают в цементном камне никаких фазовых превращений, ведущих к нарушению структуры и спадам прочности.

Известно, что оксиды кальция и магния при гидратации значительно увеличиваются в объеме. Именно это свойство их желательно использовать для создания расширяющейся добавки, полученной обжигом карбонатсодержащих материалов.

В настоящее время особую актуальность приобретает проблема, связанная с сырьевыми материалами. Большинство карьеров чистых карбонатов кальция уже выработаны, чистые известняки на исходе, поэтому возникла необходимость изучения доломитов и доломитизированных известняков [8].

В данной работе изучалась возможность получения расширяющейся добавки к цементу, на основе модифицированной доломитизированной извести.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:
- изучалось диссоциация доломитов и доломитизированных известняков с исследованием микроструктуры продуктов обжига;

- исследовалось влияние минерализующих добавок на температуру декарбонизации известняков, интенсивность гидратации оксидов кальция и магния и их объемных деформаций;

- исследовалось возможность использования новых расширяющихся композиций для получения безусадочных и расширяющихся цементов.

Для исследований в работе использованы ковровский, липецкий доломиты и волосовский доломитизированный известняк. Химический состав сырьевых материалов приведен в таблице.

Сырьевые компоненты, продукты обжига и гидратации исследованы рентгенофазовым, дифференциально-термическим методами, а также с помощью микроскопии.

Таблица Химический состав сырьевых компонентов

№	Компонет	Содержание оксидов, %								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	ППП	Сумма
1	Доломит ковровский	5,21	1,10	0,67	29,65	18,21	0,43	0,51	43,44	99,62
2	Доломит липецкий	2,89	0,64	0,61	31,55	18,70	–	0,40	45,05	99,84
3	Волосовский доломитизированный известняк	2,03	0,01	след	33,13	16,00	–	0,36	45,00	96,53

Дифференциально-термический анализ порошков доломитизированного известняка, показал типичную термограмму разложения природных карбонатов.

Первый эндотермический максимум при 780°C – 750°C – 800°C , соответствует разложению доломита с одновременной диссоциацией карбоната магния и выделение CaCO_3 , второй при 880°C – 920°C соответствует диссоциации карбоната кальция. Наблюдаемый для различных образцов доломитизированного известняка неодинаковый характер дифференциальной кривой объясняется различной скоростью распада молекул, которая, зависит от степени совершенства кристаллической структуры минерала и наличия примесей.

Последующие эксперименты посвящены изучению механизма разложения доломита в процессе нагрева при добавлении Na_2CO_3 .

Введение добавки Na_2CO_3 понижало температуру диссоциации всех исследованных доломитов: Ковровского на 95°C , Волосовского на 90°C , Липецкого на 110°C .

Доломит начинает разлагаться при добавлении Na_2CO_3 при 450 – 500°C . Добавление Na_2CO_3 понижает температуру диссоциации выделившегося MgCO_3 на 90 – 110°C . При обжиге с добавкой Na_2CO_3 выделение первых порций MgO происходит при 450°C .

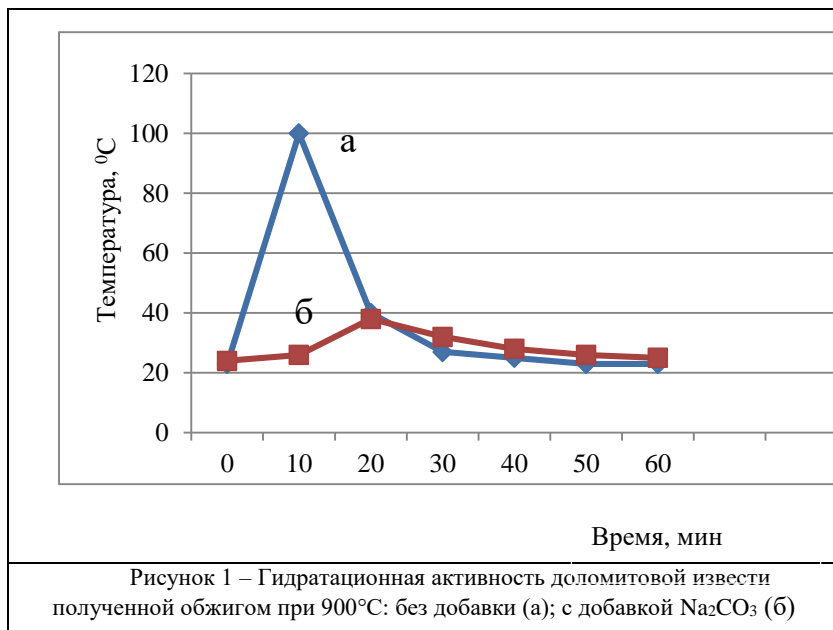
По данным рентгенофазового анализа разложение доломита, и выделение карбоната кальция ($d= 3,038$; $2,27$; $1,910\text{\AA}$) начинается до 700°C с одновременным выделением оксидов магния ($d= 2,11$; $1,48\text{\AA}$).

При 900°C отдельные частицы оксида магния и кальция отделяются от общей массы, образуя на поверхности мельчайшие разноориентированные чешуйки, размеры кристаллов $0,2$ – 2 мкм. Такая структура гидратационно активная, скорость гидратации спека в значительной мере будет определяться скоростью гидратации этих мелких кристаллов.

В присутствии добавки Na_2CO_3 диссоциация кристаллов $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ при нагревании начинается ниже температуры 500°C . Обжиг в присутствии Na_2CO_3 при температуре 600°C приводит к образованию неравномерной структуры с чередованием мелких кристаллов MgO . Следовательно, Na_2CO_3 реагирует с карбонатом до начала диссоциации, несмотря на относительно ограниченное ее содержание и понижает температуру их декарбонизации.

Для установления возможности применения доломитовых спеков различного состава в качестве расширяющей добавки к портландцементу, определяли их гидратационную активность (кинетика

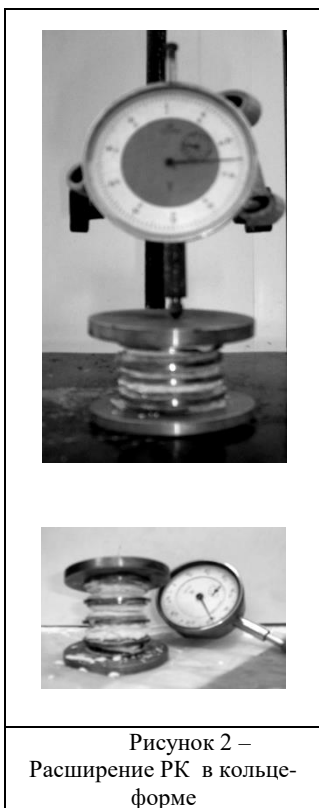
тепловыделения). На рис. 1 представлены результаты наблюдений гидратационной активности доломитовой извести, полученной обжигом ковровского доломита, и одновременно с добавкой Na_2CO_3 , при температуре 900°C . Максимальной гидратационной активностью обладает бездобавочный обожженный доломит.



Гидратационная активность извести с добавкой Na_2CO_3 значительно понижена (рис.1,б) по сравнению с гидратационной активностью бездобавочной извести. Гашение (гидратация) продолжается 20мин с разогревом массы до 38°C .

Гидратационная активность доломита при добавлении Na_2CO_3 значительно снижается, что объясняется образованием защитной пленки из новообразований, обволакивающих поверхность кристаллов оксидов магния и кальция и препятствующей проникновению воды к поверхности кристаллов. Это обуславливает образование медленно гасящейся извести при пониженных температурах обжига порядка 900°C . Наиболее характерными физико-механическими свойствами расширяющейся композиции (РК) являются свободное линейное расширение и самонапряжение, причем, кроме величины свободного линейного расширения и самонапряжения большое значение имеет динамика

увеличения этих характеристик.



Для определения изменения объемных деформаций при свободном расширении системы липецкого доломита, провели измерения, с помощью индикатора линейного расширения часового типа рис.2.

На рис.3 представлена величина изменения объемной деформации РК во времени при температуре 20°C.

Из рисунка видно, что расширение начинается с момента затворения и интенсивно протекает в течение 6 часов, после чего замедляется. Расширение, постепенно затухая, продолжалось весь период наблюдения; через 24 часа эксперимент прекратился, т.к. при сильном расширении точность измерений снижается, ввиду нарушения соосности колец и смещения шупа индикатора относительно центра крышки. В этом случае установлено, что при отсутствии внешнего ограничения свободное расширение составило 94 % через 24 часа. Известно, что возможно получение расширяющихся цементов при введении CaO или MgO [9,10]. Поскольку реакции гидратации негашеной извести протекают

быстро, необходимо замедлить процесс взаимодействия CaO и MgO с водой, иначе расширяющие деформации будут протекать в еще пластичном цементном тесте и не создадут эффекта расширения.

Расширяющиеся композиции (РК) получали обжигом липецкого доломита с добавкой Na_2CO_3 при температуре 950°C, 60 мин. Продукт обжига размалывали до полного прохождения через сито 008.

Изучено влияние режима твердения цементного камня, при добавлении расширяющейся композиции на прочностные показатели при трех режимах твердения: автоклавном, пропаривании и водном при нормальных условиях

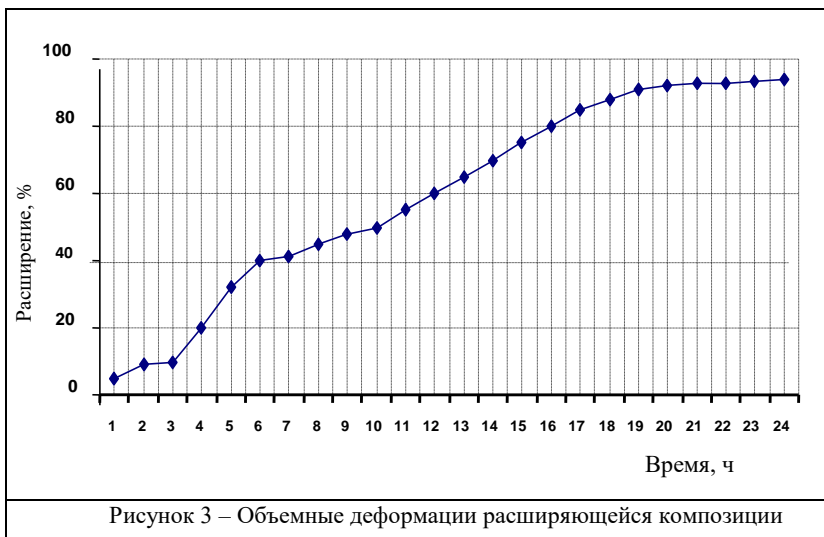


Рисунок 3 – Объемные деформации расширяющейся композиции

Результаты физико-механических испытаний образцов показали, что введение добавки РК является эффективной, при введении в цемент 3 %, повышается прочность при сжатии. Введение 10 % РК разрушает образцы. Величина линейного расширения цемента с добавкой составила при добавлении 3 % – 0,13 %, такое расширение является безопасным для прочности цементного камня, при добавлении 10% – 6,40%. Большое расширение сопровождается сильной деструкцией цементного камня и снижением прочности. При избытке РК сильная деструкция цементного камня заканчивается полным разрушением образцов.

В результате работы установлен химизм взаимодействия природных двойных карбонатов с каталитическими добавками типа щелочных солей: добавка, реагируя с одним из карбонатов, образует комплексное соединение. Вновь образованный комплекс диссоциирует при относительно низкой температуре с выделением CO_2 и оксида, освободившаяся при разложении щелочная добавка получает возможность вновь реагировать со вторым карбонатом одновременно снижая температуру его диссоциации. В результате понижается температура декарбонизации двойного карбоната на 130 – 110 °С.

Интенсивность объемных деформаций доломитовой извести при гидратации становятся управляемыми во времени и приобретают свойства, которые позволяют их использовать в расширяющихся

композициях.

При твердении цементов с введенной добавкой РК одновременно протекает рост прочности цементного камня и параллельно возникают внутренние напряжения, вызванные увеличением объема расширяющегося компонента, что при избытке добавки ведет к развитию трещин и нарушению структурной целостности. Основная часть расширяющейся фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ должна образовываться после достижения цементным камнем определенной прочности (не менее 2-3 МПа), т.е. в полужесткой структуре.

Для получения оптимальных значений расширения цементного камня и последующего роста его механической прочности, интенсивность указанных процессов должны быть взаимосогласованы.

Таким образом, использование в составе расширяющейся композиции оксида магния и кальция из доломита, нуждается в снижении их гидратационной активности, с целью торможения реакции гидратации, вызывающих объемные деформации.

Добавка РК полученная на основе доломита является эффективной, при введении в цемент в ограниченном количестве, за счет добавки возможно повышение прочности при сжатии, увеличение концентрации добавки выше определенного предела недопустимо и способно вызвать разрушение цементного камня.

С практической стороны можно рекомендовать получение расширяющегося или безусадочного цемента с использованием полученной расширяющейся композиции.

Список литературы:

- 1 Yamazaki Y., Sakakibara Y. Hydration and expansion of demolition agents // Review 40th Gen. Meet. Cem. Assoc. Jap.: Techn. Sess. Tokyo, 1986. p. 446-449.
- 2 Патент 4565579, США, МКИС 04 В 2/02, НКИ 106/118. Nonexplosive chemical composition for gently breaking rock or concrete mass. Fujioka Isami, Imada Kazutoshi, Nishimura Motoyasu, Ishibashi Jakayuhi; Central Glass Co., Ltd.
- 3 Пат. 221992, ГДР, МКИ С 04 В 2/02, Е 04 С 23/08. Expansivemittel zum Zerstoren von Naturgestein und Baumaterialien / Eckler Hans-Otto, Bergholz Wolfgang, Grosch Peter, Deylig Waltraut, Korth Dietrich; Banakademie der DDR Institut.
- 4 Пат. 4477284, США, МКИ С 04 В 7/32, НКИ 106/104. Demolition agent for demolishing brittle materials / Asogai Jun, Nakaya Seiichi, Saitou Akira, Takahasi Akio, Yagi Isao: Denki Kagaku Kogyo k.k. Заявл. 07.12.82, # 447577. Оpubл. 16.10.84. Приор. 12.12.81, # 56-200550.

- 5 Mehta P.K. Effect of lime on hydration of pastes containing gypsum and calcium aluminates or calcium sulfoaluminate // J. amer.cer. soc. 1973. № 56. P. 315-319.
- 6 Mehta P.K., Hu F. Further evidence for expansion off ettringite by water adsorption // J. amer.cer. soc. 1978. # 3-4. P. 179-181.
- 7 Mehta P.K., Wang S. Expansion off ettringite by water adsorption // Cem. andconcr. res. 1982. Vol.12. # 1. P.121-122.
- 8 Черкасов А.В. Особенности диссоциации карбоната магния совместно с карбонатом натрия. РХТУ им. Д. И. Менделеева Труды Межд. научно-практической конф. т. IV секция вяжущих материалов Москва 2003 г. С.191.
- 9 Черкасов А.В. Цемент с компенсированной усадкой/А.В. Черкасов, В.М. Коновалов, Д.А. Мишин, А.В. Литовченко, А.Н. Сысоев // Строительные материалы. 2007. # 8. С. 26-29.
- 10 Черкасов А.В. Получение безусадочного цемента с использованием пыли электрофильтров Сб. докл. Междунар. науч.-практич. конф. Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии Белгород: Изд-во БГТУ им.В.Г. Шухова, 2007. Ч.2 С 301-303.

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛИНЫ НА ПОДВИЖНОСТЬ ГЛИНЯНОГО ШЛАМА

Черкасов А.В., канд. техн. наук, доц.,

Щеголькова А.С., магистр

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Получение клинкера и цемента относится к энергоемким производствам, поэтому основной задачей промышленности строительных материалов является снижение топливно-энергетических ресурсов с сохранением качества продукции [1].

Повышенное количество воды в сырьевом шламе влечет за собой перерасход топлива на обжиг клинкера, снижает производительность вращающихся печей [2].

Водопотребность шламов на основе твердых карбонатных пород определяется в большей степени глинистой составляющей и зависит от ее минералогического состава, так как глины – наиболее дисперсный материал, чем измельченная карбонатная порода [3].

Минералогический состав глины отличается большим разнообразием. В ее состав могут входить монтмориллонит, каолинит, гидрослюда и многие другие глинистые минералы, причем в различных соотношениях [4]. Водопотребность глин зависит от вида и количества глинистых минералов, а так же от содержания примесей. Примесями являются все составные части глинистой породы, не обладающие свойствами глинистых минералов.

Минералогические исследования проводили на глинах четырех месторождений: Вольского, Мальцовского и Белгородского.

Минералогический состав глин исследовался при помощи рентгенофазового анализа. В составе глины Вольского месторождения содержится монтмориллонит, так же минерал иллит, относящийся к группе гидрослюд, минерал клиноптилолит-Са и кварц (рис.1.). В результате того, что глина содержит три глинистых минерала, она относится к полиминеральным глинам.

По результатам РФА глина Мальцовского месторождения содержит минерал каолинит, кварц, иллит и кальцит (рис.1.). Данная глина относится к гидрослюдисто-каолинистовому типу глин.

Белгородская глина содержит кварц, карбонат кальция и небольшие следы монтмориллонита.

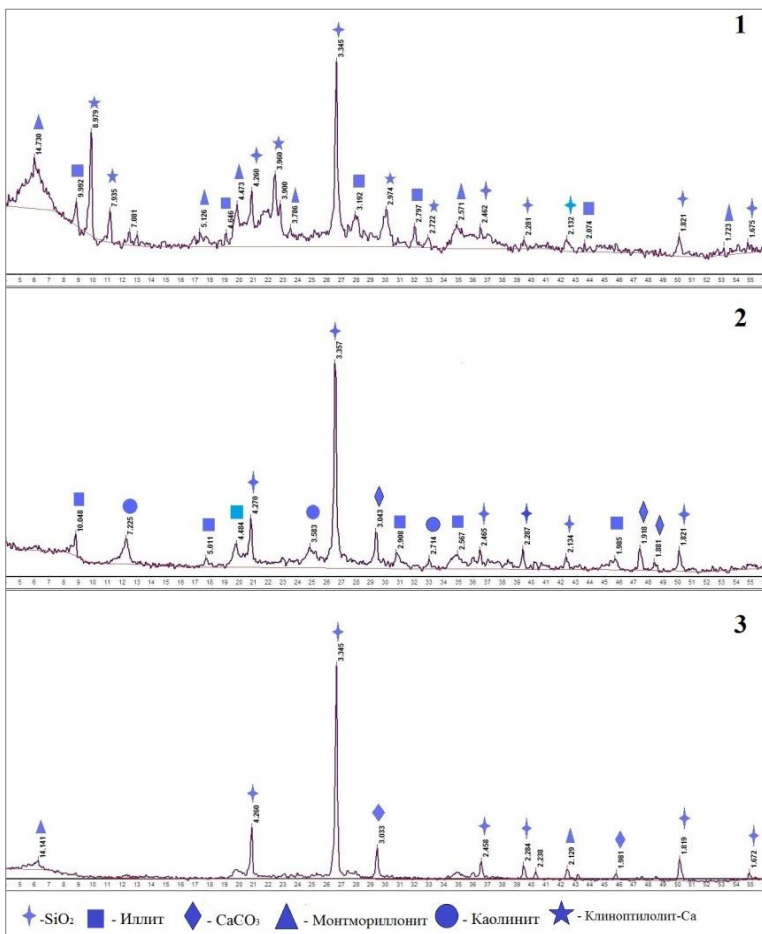


Рисунок 1 – Дифрактограмма образцов глин
 1-глина Вольского месторождения, 2- глина Мальцовского месторождения, 3- глина Белгородского месторождения

Так же на подвижность глиняного шлама влияет вещественный состав глин, т.е. количество глинистых минералов и примесей в составе глины. Вещественный состав глин исследовался по данным площади основных пиков минералов входящих в состав исследуемых образцов (табл. 1.).

Таблица 1 – Вещественный состав глин

Наименование	Минерал	Отражение основного пика, Å	Интенсивность, (I),%	Площадь (S)
Глина Вольск	<u>Глинистые минералы:</u>			
	Иллит	9.992	13.0	267
	Монтмориллонит	14.730	27.7	571
	Клиноптилолит-Sa	8.979	55.5	1144
Глина Мальцов	<u>Примеси:</u>			
	Кварц	3.345	100	2061
Глина Белгород	<u>Глинистые минералы:</u>			
	Иллит	10.048	10.6	403
	Каолинит	7.225	12.2	464
	<u>Примеси:</u>			
Глина Белгород	Кварц	3.357	100.0	3803
	Кальцит	3.043	17.7	675
	<u>Глинистые минералы:</u>			
Глина Белгород	Монтмориллонит	14.141	4.2	126
	<u>Примеси:</u>			
	Кварц	3.345	100.0	7360
Глина Белгород	Кальцит	3.033	14.5	1069

При сопоставлении данных рентгенофазового анализа исследованных образцов глин и результатов определения их пластических свойств была выявлена определенная зависимость между водопотребностью и минералогическим составом исследуемых образцов. Водопотребность глиняного шлама возрастает при повышении содержания глинистых минералов в составе глины, а при увеличении содержания примесей в глине водопотребность шлама уменьшается.

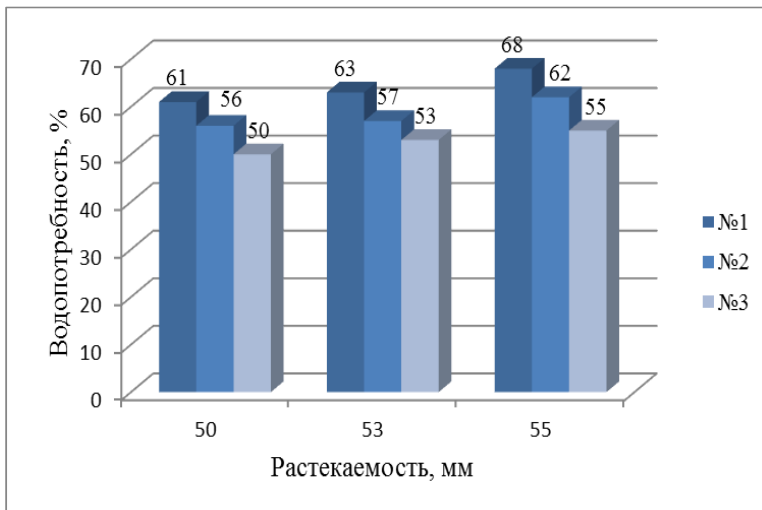


Рисунок 2 – Водопотребность глин различного минералогического состава

Установили, что наибольшей водопотребностью обладает глина Вольского месторождения (рис.2.), так как в состав данной глины входит большее, среди исследуемых образцов, количество глинистых минералов и наименьшее количество примесей. В общей сумме площадь глинистых минералов по данным рентгенофазового анализа составляет $S=1928$, а площадь примесей $S=2061$. Высокое водопоглощение так же характеризует минерал монтмориллонит из-за высокой дисперсности.

В составе Мальцовской глины содержится минерал каолинит, присутствие в глинах повышенного содержания каолинита придает глинам большую пластичность за счет того, что каолинит плохо диспергируется в воде. А так же иллит, относящийся к типу гидрослюдов, которые практически не поглощают воду и не набухают в ней, в результате этого данная глина обладает более низкой водопотребностью (на 5% ниже Вольской). Сумма площадей основных пиков глинистых минералов составляет $S=867$, а примесей $S=4478$.

Наибольшим количеством примесей ($S=8429$) и наименьшим содержанием глинистых компонентов ($S=126$), обладает глина Белгородского месторождения, в результате отмечается пониженная водопотребность.

Выводы:

- Анализ данных по растекаемости глиняных шламов показывает, что при различном минералогическом составе глин наблюдается расхождение в водопотребности шламов до 13%.
- Водопотребность цементных сырьевых шламов зависит от минералогического и вещественного состава глинистых компонентов. Глины, в составе которых преобладает минерал каолинит и гидрослюда, обладают меньшей водопотребностью по сравнению с монтмориллонитовыми глинами.
- По результатам исследования определили, что с увеличением содержания глинистых минералов в составе глины увеличивается водопотребность глиняного шлама, а при увеличении содержания примесей в глине водопотребность шлама уменьшается.

Список литературы:

- 1 Трубаев П.А. Расчет теплового эффекта клинкерообразования для различных видов сырья и клинкера // Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2009. № 4. Т. 52. С. 64-68.
- 2 Таймасов Б.Т. Технология производства портландцемента: Учеб. пособие. Шымкент, Изд-во ЮКГУ, 2003. 297 с.
- 3 Устинова Ю.В., Никифорова Т.П. Пути экономии топлива при производстве клинкера портландцемента // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. 2014. Вып. 4 (35).
- 4 Зайнуллин Х.Н. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / Х.Н. Зайнуллин, В.В. Бабков, Д.М. Закиров. М.: Руда и металлы, 2003.

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОСТОЙКОСТИ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Чернышева Н.В., д-р техн. наук, проф.,

Дребезгова М.Ю., магистрант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Несмотря на многолетний опыт использования и высокие потребительские свойства наиболее доступного в России гипсового вяжущего, материалы и изделия на его основе имеют ограниченное применение в строительстве из-за низкой водостойкости, высокой водопотребности, низкой прочности, малой морозостойкости и др., причину которых многие исследователи объясняют по-разному.

Большой вклад в разработку теории твердения гипсовых вяжущих веществ и композитов на их основе, раскрытию существа происходящих при этом физико-химических процессов, а также решению проблемы повышения водостойкости и улучшения эксплуатационных свойств гипсовых композиционных материалов внесли исследования многих отечественных и зарубежных ученых. Решению этих вопросов посвящены доклады на Международных конференциях и симпозиумах по технологии бетона [1-11].

Гипсовый камень, являясь продуктом затвердевания воздушного вяжущего вещества – полуводного гипса, при контакте с водной средой снижают свою прочность на 50-60%. Это происходит за счет процессов растворения как контактов срастания кристаллического сростка до достижения в поровом электролите насыщенного раствора двуводрата, так и расклинивающего действия водных пленок на элементы структуры, приводя к их разъединению и соответственно к снижению прочности. Этому также способствуют и процессы перекристаллизации. Однако опыт показывает, что при отсутствии прямого контакта гипсового камня с водой, изделия на его основе являются вполне долговечными. Показателем водостойкости является коэффициент размягчения (K_p), величина которого колеблется в пределах 0,35...0,5. Водостойкими же являются материалы с коэффициентом размягчения, равным 0,8 и более.

Для снижения растворимости гипса используют добавки, при взаимодействии с которыми гипс образует соединения с более низкой растворимостью, чем у двухводного гипса. В качестве таких добавок производители чаще всего используют вещества, имеющие общий ион с сульфатом кальция, либо гидравлические вяжущие совместно с

активными минеральными добавками (трепелом, опокой, золой, топливными гранулированными шлаками, некоторыми вулканическими породами и т.д.). При правильном проектировании состава удастся существенно повысить водостойкость материалов на основе гипсовых вяжущих и довести коэффициент размягчения до 0,6.

В работах П.П. Будникова [4] и др. отмечается, что основной причиной низкой водостойкости гипсовых изделий является относительно высокая растворимость гипса, составляющая 2,04 г/л CaSO_4 при 200 °С. За счет растворения кристаллов дигидрата (при увлажнении) образуется насыщенный раствор сульфата кальция в порах изделий, прочность которых снижается вследствие ослабления связей между кристаллами.

По мнению автора [5], причиной снижения прочности при увлажнении гипсового камня, является расклинивающее действие водных пленок, в результате которого происходит разъединение отдельных микроэлементов кристаллической структуры. П.А. Ребиндер считает, что в результате высокой сообщающейся пористости затвердевшего гипсового вяжущего с размером пор в пределах 1,5...3 мкм, а также наличия удлиненных кристаллов дигидрата сульфата кальция с точечным соединением между собой, имеющих тенденцию к разрыву при небольших напряжениях, при попадании воды в межкристаллические пространства дигидрата сульфата кальция происходит ослабление связи и гипс растворяется.

Существуют различные способы повышения водостойкости гипсовых изделий: создание условий образования нерастворимых соединений, защищающих дигидрат сульфата кальция; снижение растворимости в воде сульфата кальция; уплотнением гипсовой массы различными приемами механического воздействия (трамбования, прессования, вибрирования) малопластичных смесей; пропитка изделий веществами, препятствующими проникновению в них влаги; наружная защитная обмазка изделий; применение поверхностно-активных веществ; сочетанием гипсового вяжущего с гидравлическими компонентами (известью, портландцементом, активными минеральными добавками) [1,6].

Однако, по мнению авторов (П.И. Боженова и Ю.Г. Мещерякова) [7,8] способ уплотнения усложняет технологию гипсовых изделий, увеличивает расход вяжущего и не обеспечивает надежной защиты изделий при длительной эксплуатации. Нанесение поверхностных покрытий на гипсобетонные изделия также усложняет технологический

процесс, экономически и технически себя не оправдывает, кроме того, многие покрытия недолговечны.

А.А. Антипин организовал изготовление изделий из смеси строительного гипса (60-65%), молотой извести-кипелки (10-13%) и немолотого доменного шлака (23-27%). Вяжущее, состоящее из высокопрочного гипса и молотого шлака (1:0,5 – 1:4, по массе, с добавкой 1-3 % извести для кислых шлаков) было предложено Г.Г. Булычевым.

А.В. Волженский предложил применять трехкомпонентное вяжущее, состоящее из гипсового вяжущего, извести и гидравлической добавки, соответственно, % по массе: 60...80 : 5...10 : 35...10 [9], обладающее водостойкостью и значительной прочностью в ранние сроки твердения, а при более длительном твердении его прочность может падать с одновременным возникновением значительных деформаций. Применение портландцемента в качестве добавки к гипсу часто приводило к противоречивым результатам. В одних случаях водостойкость повышалась и увеличивалась прочность в начальные сроки твердения, в других случаях при повышении водостойкости образцы, обладая в начале достаточной механической прочностью, разрушались через 30-40 суток.

Одним из путей повышения прочности и водостойкости композитов является использование специально обработанных и оптимизированных по составу модификаторов гипсовых вяжущих серии МГ, разработанных в лаборатории «Новых строительных материалов и технологий» в МГСУ [10].

Составы на основе модифицированных гипсовых вяжущих (МГ) сохраняют хорошие санитарно-гигиенические свойства гипсовых материалов и высокую скорость набора прочности, но при этом они обладают достаточной водостойкостью и хорошими прочностными характеристиками, ранее присущими только материалам на основе портландцемента, что позволяет использовать их не только в тепло- и звукоизоляционных конструкциях полов, стен и внутренних перегородок, но и открывают перспективы их применения в несущих конструкциях.

Анализ опубликованных работ показал, что наиболее эффективным методом повышения водостойкости и атмосферостойкости гипсового камня и гипсобетона является использование гипсоцементных композиций с использованием широкой гаммы сырьевых ресурсов в качестве активных минеральных добавок [9-13, 15-19].

Получившие отечественное и международное признание, разработанные водостойкие композиционные гипсовые вяжущие (КГВ), состоящие из гипсового вяжущего, портландцемента и надлежащего количества пуццолановых гидравлических добавок, не имеют аналогов за рубежом.

Источником формирования минеральных добавок могут быть различные горные породы (рисунок 1): *осадочного* (кварцевые пески, диатомит, трепел, опока), *вулканического* (туф, перлит, вермикулит), *метаморфического* (отсевы дробления кварцитопесчаника, отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов - отходы ММС) *генезиса*, а также *механогенного и пирогенного происхождения* (бетонный лом, керамзитовая пыль, шамотная пыль, золошлаковые отходы ТЭЦ и др.).



Рисунок 1 – Виды минеральных добавок в составе КГВ

КГВ на их основе различаются по прочности, водостойкости, зависящих от гидравлической активности минеральных добавок и вида гипсового вяжущего. Правильный подбор соотношения между активной минеральной добавкой и портландцементом в составе КГВ, а также

содержания всех компонентов в составе КГВ – гипсового вяжущего и портландцемента с активной минеральной добавкой в зависимости от назначения и условий работы изделий и конструкций, способствует стабильности затвердевшего вяжущего (без развития разрушительной гидросульфаталюминатной коррозии), повышению его водостойкости и эксплуатационных свойств изделий на его основе.

Предложены и исследованы различные виды минеральных добавок, в том числе и новые для строительного материаловедения – отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (отходы ММС), существенно отличающиеся от традиционно применяемого кварцевого сырья полиминеральным составом. Эти отходы имеют значительное количество структурных дефектов, которые способствуют улучшению их взаимодействия с клинкерными минералами и ускорению формирования новообразований, а также созданию более плотного, прочного и водостойкого КГВ камня.

Выполненные исследования активности минеральных добавок показали, что они в измельченном виде способны при обычных температурах связывать гидроксид кальция, выделенный при гидратации алита, с образованием нерастворимых соединений, т.е. обладают гидравлической активностью (в соответствии с ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее).

Были получены составы КГВ повышенной водостойкости (с $K_p = 0,62...0,78$, со значениями предела прочности на сжатие в 28 суточном возрасте от 10,4 до 16,8 МПа (табл. 1).

Таблица 1 – Свойства КГВ ($V/V_{\text{вяж}}=0,5$)

Вид минеральной добавки	Удел. поверх. МД, м ² /кг	Подвижность, м	Сроки схватывания, мин-с		Прочность на сжатие, МПа, в сроки				Коефф. разм., K_p
			начало	конец	2 ч.	7 сут.	28 сут.	сухие	
Отходы ММС	600	0,175	9-00	12-00	5,5	12,8	16,8	22,0	0,78
Кварцевый песок	600	0,144	4-47	10-33	7,3	13,1	14,0	20,1	0,75
Шамотная пыль	600	0,160	7-00	9-00	4,5	6,5	10,4	17,3	0,62

Состав КГВ (% по массе): Г:Ц:Д=70:15:15

Таким образом, эффективным методом повышения водостойкости и атмосферостойкости затвердевшего гипсового вяжущего и гипсобетона

является использование гипсоцементных композиций с использованием широкой гаммы сырьевых ресурсов в качестве активных минеральных добавок, в том числе отходов производств.

Специфические особенности сырья в каждом конкретном случае требуют проведения специальных исследований для обоснования возможности получения на нем водостойких гипсовых вяжущих.

Список литературы:

- 1 Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция; под общей редакцией А.Ф. Бурьянова. Москва: Изд-во Де Нова, 2012. 196 с.
- 2 Ферронская А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона. М., 2006. 336 с.
- 3 Коровяков В.Ф. Повышение эффективности гипсовых вяжущих и бетонов на их основе: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / 2002. 39 с.
- 4 Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. М.: Стройиздат, 1950. – 374 с.
- 5 Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Т.2. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979. –381 с.
- 6 Евтушенко Е.И. Активационные процессы в технологии строительных материалов. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003. 209 с.
- 7 Боженков, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология. М.: Изд-во АСВ, 1994. 264 с.
- 8 Мещеряков Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов. Л., 1982. 134 с.
- 9 Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. М., 1971. 318 с.
- 10 Пустовгар А.П., Бурьянов А.Ф., Василик П.Г. Особенности применения гиперпластификаторов в сухих строительных смесях // Строительные материалы. 2010. № 12. С. 62 – 65.
- 11 Ферронская А.В., Коровяков В.Ф. Строительные материалы на основе местного сырья и техногенных отходов для предприятий среднего и малого бизнеса // Строительные материалы. 2001. № 2. С. 25 – 28.
- 12 Коровяков В.Ф. Модифицирование свойств гипсовых вяжущих органоминеральным модификатором // Сухие строительные смеси. 2013. № 3. С. 15 – 17.
- 13 Муртазаев, С-А.Ю., Чернышева Н.В., Аласханов А.Х. Использование золошлаковых смесей ТЭЦ для производства композиционных гипсовых вяжущих // Экология и промышленность России. – июль, 2013. С. 26–29.
- 14 Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. Научное издание. М.: Издательство АСВ. 2006. – 526 с.

- 15 Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Клименко В.Г. Процессы структурообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья // Известия ВУЗов. 2012. № 4. С. 3 – 11.
- 16 Чернышева Н.В., Агеева М.С., Эльян Исса Жамал Исса Влияние минеральных добавок различного генезиса на микроструктуру гипсоцементного камня // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. № 4. С. 12 – 18.
- 17 Чернышева Н.В. Использование техногенного сырья для повышения водостойкости композиционного гипсового вяжущего // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. №7. С. 53-56.
- 18 Чернышева Н.В. Стеновые материалы повышенной водостойкости на композиционном гипсовом вяжущем // Промышленное и гражданское строительство. 2014. №8. С.57-60.
- 19 Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья. Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. 321 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОАРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН

Чернышева Н.В., д-р техн. наук, проф.,

Дребзгов Д.А., аспирант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Повышение прочностных показателей изделий на основе КГВ (особенно при изгибе), их водостойкости достигается применением микроармирующих волокон, которые способствуют уменьшению усадочных трещин (на 50–90 %), обеспечивая трёхмерное упрочнение, арматурная сетка и металлическая фибра уменьшают количество усадочных трещин на 6% и 20%, соответственно [1-7]. Содержание волокон в бетоне позволяет повысить его характеристики по морозостойкости и по долговечности, не уступая бетону с воздухововлекающими добавками. Микроармирующие волокна, благодаря своей специфической поверхности, способны во время усадки поглощать силы растяжения, способствуя тем самым достижению бетоном оптимальной прочности, посредством более эффективного контроля процессов гидратации, они уменьшают выделение воды на поверхность, снижая внутренние нагрузки, и образование трещин при пластическом оседании.

В композитах на КГВ прочность при растяжении определяется в основном сопротивлением армирующих волокон. Это связано с тем, что, подбирая исходные компоненты и меняя их соотношения, можно получить вяжущие в определенные сроки твердения, характеризующиеся разным значением рН среды и концентрации гидроксида кальция, значения которых зависят от активности и содержания портландцемента и кремнеземистой добавки. От этих же факторов в значительной степени зависят водостойкость и прочность затвердевшего КГВ. Поэтому, для получения композиций на основе минеральных волокон, КГВ является перспективным.

В ранее проведенных исследованиях [5] выявлено, что независимо от химического состава, все минеральные волокна вступают во взаимодействие с растворами, имитирующими среду твердеющего бетона. Отмечается, что в отличие от портландцемента, значения концентрации СаО и рН в твердеющих системах КГВ значительно ниже, с тенденцией к снижению (в процессе длительного твердения). К 28

суткам твердения их значения близки к значениям водородного показателя многих волокон (минераловатное волокно имеет рН, равный 8,5...8,8). Таким образом, по отношению к минеральным волокнам, менее агрессивными являются матрицы на основе КГВ, чем на портландцементе.

В работе исследовалось влияние высокомодульного базальтового и низкомодульного полиамидного микроармирующих волокон, представляющих собой рубленые тонкие волокна (фибры) длиной около 10 мм, диаметром 30-100 мкм, на свойства затвердевшего КГВ с тонкокомлотыми минеральными добавками: отходами ММС, перлитом и опокой (табл. 1).

Таблица 1 – Технические характеристики микроармирующих волокон

Волокно	Плотность, кг/м ³	Предел прочности на растяжение, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полиамидное	900	720–750	1900–2000	24–25
Базальтовое	2600–2700	1600–3600	8000–11000	1,4–3,6

В технологии приготовления армированных быстротвердеющих композитов на КГВ сложным является равномерное распределение армирующих волокон по объему матрицы. В связи с этим, в работе введение микроволокон в формовочную смесь осуществляли двумя способами:

- в сухую смесь КГВ, перед добавлением воды с химической добавкой MELMENT F 10 (в количестве 0,3% от массы вяжущего) добавляли волокно, с последующим непрерывным перемешиванием в течение 5 минут до получения однородной массы.

- после перемешивания сухих компонентов КГВ и добавления воды с химической добавкой MELMENT F 10, осуществлялось введение волокна, с последующим непрерывным перемешиванием в течение 5 минут.

Эффективность армирования быстротвердеющих композиций оценивали значением предела прочности на растяжение при изгибе, так как этот показатель наиболее полно реагирует на дисперсное армирование и адгезию волокна к матрице, а также пределом прочности

на сжатие, подвижностью, сроками схватывания, коэффициентом размягчения и трещиностойкости.

Результаты испытаний (по ТУ-21-31-62-89) образцов-балочек затвердевшего КГВ с различными минеральными добавками размером 40x40x160 мм с различным процентным содержанием микроармирующих волокон (1-5 % по массе) и, для сравнения, без применения микроармирования, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние вида и количества волокна на физико-механические свойства КГВ (с отходами ММС)

Добавка волокна, %		Плот- ность, ρ , кг/м ³	Риз, МПа а через		Рсж, МПа через				Коэф. трещ. К _{тр} , МПа	Коэф. разм, К _р , %
Полиа- мидное	Базаль -товое		7 сут	28 сут	2 ч	7 сут	28 сут	сухие		
-	-	1170	6,2	7,8	4,9	15,6	18,0	20,0	0,43	0,74
1	-	1270	6,6	8,3	5,3	17,3	19,1	20,4	0,46	0,81
3	-	1370	7,2	8,7	5,4	19,2	19,8	23,8	0,48	0,83
5	-	1550	6,7	8,3	5,0	15,7	18,3	20,2	0,48	0,83
-	1	1340	6,8	8,6	5,6	17,8	19,5	21,5	0,47	0,84
-	3	1410	7,4	8,9	6,7	19,8	20,0	24,0	0,49	0,87

Выявлено, что введение полиамидного и базальтового микроармирующих волокон в состав смеси на КГВ не влияет на сроки схватывания, но уменьшает ее подвижность, так как часть воды затворения волокна берет на себя. Поэтому вводить микроармирующие волокна в быстротвердеющую смесь рекомендуется в увлажненном состоянии при непрерывном перемешивании.

Эффективным является армирование КГВ небольшим количеством полиамидного волокна (до 3%), в результате чего увеличивается предел прочности при изгибе в 7 суточном возрасте на 16 %, в 28суточном возрасте на 12 %; коэффициенты трещиностойкости и размягчения - на 12%. При дальнейшем увеличении количества полиамидного волокна на их поверхности образуются кристаллы CaSO₄·2H₂O, обладающие недостаточным сцеплением с полиамидными волокнами, и роста прочности не наблюдается.

При введении в гипсоцементную смесь базальтовых волокон образуется агрессивная среда [6], разрушающая их поверхность с

образованием раковин, увеличивающих прочность сцепления затвердевшего КГВ и базальтового волокна, и, в результате, прочность самого композита. В возрасте 7 суток предел прочности при изгибе увеличивается на 19 %, в возрасте 28 суток на 14%, коэффициенты трещиностойкости и размягчения увеличиваются на 15% и на 17%, соответственно, с повышением долговечности структуры.

В результате рентгенофазового анализа проб затвердевшего КГВ (с добавкой отходов ММС), армированного полиамидным и базальтовым волокнами, выявлено, что все исследуемые образцы по фазовому составу не различаются.

В качестве продуктов гидратации в пробах присутствуют: двуводный сульфат кальция ($d=7,69; 4,30; 3,81; 3,07; 2,88 \dots \text{Å}$); частично закристаллизованный тоберморитоподобный гидросиликат кальция ($d=4,9; 3,07; 2,88; 2,79; 2,42; 1,99; 1,81 \dots \text{Å}$); карбонат кальция ($d=2,5; 2,49; 2,29; 2,09; 1,9 \dots \text{Å}$); следы портландита ($d=1,78; 1,67 \dots \text{Å}$); низкоосновные гидроалюминаты кальция ($d=3,35; 2,29; 2,22 \dots \text{Å}$).

Таким образом, микроармирующие базальтовое и полиамидное волокна являются своеобразной подложкой, на которой формируется прочный и плотный слой контактной зоны из затвердевшего КГВ, который при достаточном насыщении смеси волокнами оказывает достаточно большое влияние на свойства получаемого быстротвердеющего материала.

Список литературы:

- 1 Пашенко А.А., Сербин В.П., Паславская А.П. Армирование неорганических вяжущих веществ минеральными волокнами; под ред. А.А.Пашенко. М.: Стройиздат, 1988. 198 с.
- 2 Пухаренко Ю.В. Принципы формирования структуры и прогнозирование прочности фибробетонов // Строительные материалы. 2004. № 10. С. 30.
- 3 Пашенко А.А., Сербин В.П. Армирование цементного камня минеральным волокном. Киев, 1970. 45 с.
- 4 Волков И.В., Газин Э.М. Фибровая арматура для бетонов // Труды 1-й Всерос. конф. по проблемам бетона и железобетона. М., 2001. С. 1171 – 1179.
- 5 Пашенко А.А. Армирование неорганических вяжущих веществ минеральными волокнами – наука строительному производству. М.: Стройиздат, 1988. 382 с.
- 6 Махова М.Ф. Базальтоволокнистые материалы // Обзор ВНИИЭСМ. М., 1989. 72 с.

- 7 Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья. Белгород. Изд-во БГТУ, 2015. 321 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ 3D АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Чернышева Н.В., д-р техн. наук, проф.,

Лесовик В.С., д-р техн. наук, проф.,

Володченко А.А., канд. техн. наук, доц.,

Глаголев Е.С., канд. техн. наук, доц.,

Дребезгова М.Ю., магистрант

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

В настоящее время в любой сфере промышленного производства на первый план выходят проблемы разработки и внедрения новых технологий. В России и за рубежом наблюдается резкий подъем интереса к аддитивным технологиям, в том числе к их использованию в архитектуре и строительстве.

Технология печати бетоном, так называемая «технология послойного синтеза» очень молода, она впервые стала использоваться в 2014 году в Китае. В последние годы строители и архитекторы все чаще обращаются к технологиям 3D-печати, обеспечивающим быстроту возведения зданий и минимизацию трудозатрат (выраженную в сокращении человеко-часов). Их использование в основном идеально подходит для мелкосерийного и индивидуального малоэтажного домостроения, когда нужно сделать одно или два здания определённой архитектуры со сложной конструкцией, которые невозможно возвести стандартными методами. Когда же строится целая серия домов и речь идет о тысячах и десятках тысяч комплектующих одного типа, размера и т.д., то выгоднее использовать традиционные технологии и обычные формы.

Работы по созданию технологии и оборудования для 3D-аддитивных технологий продолжаются во многих странах мира, но научного обоснования, какие нужны строительные композиты, технологии и законы для их создания в настоящее время нет. Очень мало сведений о разработанных составах бетонов, удовлетворяющих всем сегодняшним требованиям для их использования в 3D-технологиях.

Эффективным методом повышения эксплуатационных характеристик строительных материалов на гипсовых вяжущих является решение проблемы их совмещения с портландцементом и кремнеземсодержащими добавками определенного генезиса в единую

композицию и управление формированием устойчивых структур при их совместном твердении. Без решения этого важного вопроса невозможно создание долговечных материалов на их основе. Механизм твердения и деструкции смешанных гипсоцементных композиций на протяжении последних десятилетий изучался многими специалистами в области строительного материаловедения, но информация по этому вопросу очень противоречива, нередко трудно сопоставима, не систематизирована, отсутствуют критерии проектирования составов таких вяжущих, что затрудняет их производство.

В Белгородском государственном технологическом университете им. В. Г. Шухова, на кафедре строительного материаловедения, изделий и конструкций под руководством д-ра техн. наук, проф. Лесовика В.С., д-ра техн. наук, проф. Чернышевой Н.В., основываясь на положениях нового трансдисциплинарного направления – геоника (геомиметика), являющегося фундаментальной теоретической базой строительного материаловедения, активно занимаются разработкой теоретических основ проектирования и синтеза интеллектуальных гипсовых композиционных материалов с упорядоченной структурой для стройиндустрии будущего, в том числе и для 3D-аддитивных технологий, что позволит сократить сроки строительства, а также уменьшить негативное воздействие на окружающую среду по сравнению с традиционно применяемым портландцементом [1-6].

Эффективным методом повышения эксплуатационных характеристик строительных материалов на гипсовых вяжущих для 3D аддитивных технологий в строительстве является решение проблемы их совмещения с портландцементом и кремнеземсодержащими минеральными добавками определенного генезиса в единую композицию и управление формированием устойчивых структур при их совместном твердении.

Для получения КГВ в качестве активных минеральных добавок рассмотрена возможность использования новых для строительного материаловедения видов сырьевых ресурсов, существенно отличающихся от традиционно применяющегося кварцевого сырья - отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (отходы ММС) и нанодисперсного кремнезема на основе гидротермальных растворов.

Отходы ММС с присущей им свободной внутренней энергией, накопленной в результате геологических и техногенных воздействий, отличаются полиминеральным составом, их основной порообразующий минерал (кварц) представлен тремя генетическими

типами, включая реакционно-способные разновидности. Значительно в меньших количествах в их составе присутствует магнетит, гематит, силикаты и карбонаты.

Анализ химического состава отходов ММС показал, что наиболее значимыми в количественном отношении оксидами являются SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , которые в измельченном виде обладают гидравлической активностью, т.е. способны взаимодействовать с гидроксидом кальция, выделенным при гидратации алита с образованием нерастворимых соединений.

Опытным путем было установлено, что отношение между портландцементом и минеральной добавкой отходов ММС с тонкостью помола 500...600 $\text{м}^2/\text{г}$ составляет 1:1, что обеспечивает оптимальные условия твердения КГВ при снижении концентрации оксида кальция в растворе (в соответствии с ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее).

КГВ было приготовлено смешиванием в шаровой мельнице гипсового вяжущего с тонкомолотым гидравлическим компонентом (цемент + отходы ММС). Составы и физико-механические свойства затвердевших КГВ представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Составы и свойства композиционного гипсового вяжущего

№	Гипс %	ОММ		Сроки схватывания, мин, с		Расплав, мм	Предел прочности при сжатии, МПа, через	
		ПЦ	ММС	начало	конец		2 ч	28 сут
1	50	25	25	4-20	5-47	145	3,1	12,4
2	60	20	20	3-56	4-50	120	4,3	15,5
3	70*	15	15	7-00	12-07	175	3,4	10,2

Дальнейшая оптимизация структуры гипсоцементной матрицы осуществлялась путем дополнительного введения в состав КГВ нанодисперсного кремнезема (рис.1, табл 2), полученного на основе гидротермального раствора (путем выделения из природных гидротермальных источников вулканогенных областей нано- и микрочастиц кремнезема).

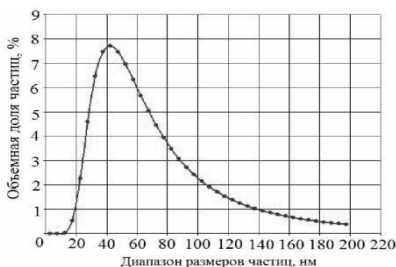


Рисунок 2 – График распределения частиц SiO₂ по размерам в нанопорошке.

Средний диаметр равен 42,3 нм .

Таблица 2 – Характеристики нанодисперсного кремнезема

№	Показатели	Значения
1	pH	8,0...9,2
2	Общее содержание SiO ₂ , г/дм ³	3,0...62,5
3	Плотность золя, г/дм ³	1001...1325
4	Концентрация примесей, мг/дм ³	873...1070
5	Средний диаметр наночастиц, SiO ₂ , нм	5...100
6	Средний дзета-потенциал поверхности наночастиц, мВ	-25,0...-56,0
7	Средний диаметр пор порошка, нм	3...6
8	БЭТ-площадь, м ² /г	80...500
9	Объем пор, см ³ /г	0,2...0,8
10	Содержание SiO ₂ в материале, осажденном из золя, масс. %	до 99,72

Для лучшего распределения в гипсоцементной смеси нанодисперсную добавку предварительно перемешивали в необходимом количестве воды в скоростном смесителе в течении 2 минут, а затем добавляли КГВ. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты определения прочности при сжатии (МПа) образцов на композиционном гипсовом вяжущем

Возраст образцов	Содержание нанодисперсной добавки, % от массы цемента в составе КГВ								
	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1	3	5	-
2 ч	3,6	3,8	4,0	4,3	4,6	5,1	9,5	8,2	3,4*
28 сут	11,8	12,6	13,3	14,5	15,0	15,4	23,0	21,8	10,2*

Примечание: *Состав КГВ, % по массе: Г:Ц:ММС=70:15:15

В результате анализа полученных данных установлено, что нанодисперсные составляющие добавки способствуют более раннему связыванию Ca(OH)₂, выделяющемуся при гидратации C₃S и интенсифицируют процесс гидратации клинкерных минералов (табл.3).

Таким образом, введение нанодисперсного порошка оптимизирует структуру гипсоцементного камня, обеспечивая ускорение начальной

стадии твердения (от 1,2 до 2,8 раз) и приводит к повышению активности композиционного гипсового вяжущего до 23 МПа (от 1,2 до 2,3 раз). Более крупные частицы нанодисперсного порошка выступают в качестве центров кристаллизации, а также выполняют роль микронаполнителя и улучшают эксплуатационные характеристики гипсоцементного камня.

Таким образом, благодаря своим уникальным свойствам (экологичности, быстрому схватыванию и набору прочности и др.) разработанные КГВ могут использоваться как материал для 3D принтеров в области строительства. Их применение позволит снизить дефицит стеновых материалов, во многих случаях заменить энергоемкие цементные бетоны и значительно сократить сроки возведения зданий и сооружений.

Список литературы:

- 1 Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Клименко В.Г.. Процессы структурообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья. /Известия вузов. Строительство. №4. 2012. С.3-11.
- 2 Гипс в малоэтажном строительстве / Под общей ред. А.В. Ферронской. М.: Изд-во АСВ, 2008. 240 с.
- 3 Лесовик В.С., Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю. Высокоэффективные композиционные вяжущие с использованием наномодификатора / Вестник Центрального регионального отделения Российской академией архитектуры и строительных наук: сб. науч. Ст. // РААСН, ВГАСУ. – Воронеж: Изд-во Ворон. гос. арх.-строит. уни-та, 2010. – С. 90–94.
- 4 Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород: – М.: Изд. АСВ, 2006. 526 с.
- 5 Агеева М.С., Алфимова Н.И. Эффективные композиционные вяжущие на основе техногенного сырья: монография. / Германия: Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing. 2015. 75 с.
- 6 Лесовик В.С. Белгород, 2015. Интеллектуальные строительные композиты для 3D-аддитивных технологий / В сборнике: [Эффективные строительные композиты](#). Научно-практическая конференция к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук Баженова Юрия Михайловича. БГТУ им. В.Г. Шухова. С. 356 –362.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

Чернышева Н.В., д-р техн. наук, проф.,

Лесовик В.С., д-р техн. наук, проф.,

Дребезгова М.Ю., магистрант,

Герасимов А.В., магистрант,

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Фишер Х.-Б., проф.

Веймарский университет строительства и архитектуры

В настоящее время отмечается значительное истощение природных ресурсов в мире (гораздо быстрее, чем они могут быть пополнены). В связи с этим необходимо рациональное и комплексное использование природных ресурсов, поиски новых источников сырья, топлива и энергии. Не меньше внимания требуют вопросы вторичной переработки всевозможных отходов производственной деятельности людей, большинство из которых выбрасывается в отвалы и загрязняют окружающую среду [1-4].

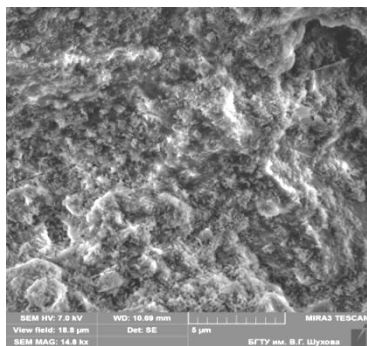
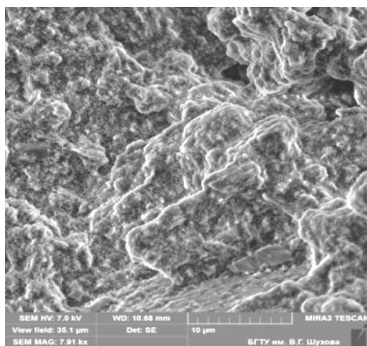
Для получения композиционного гипсового вяжущего в качестве активных минеральных добавок рассмотрена возможность использования тонкомолотого бетонного лома разрушенных зданий и сооружений, кварцевого песка и цеолитного туфа.

Методами ДТА, РФА и электронной микроскопии изучали фазовый состав и структуру гипсоцементной матрицы с различными минеральными добавками в возрасте 2 ч, 7 суток и 28 суток.

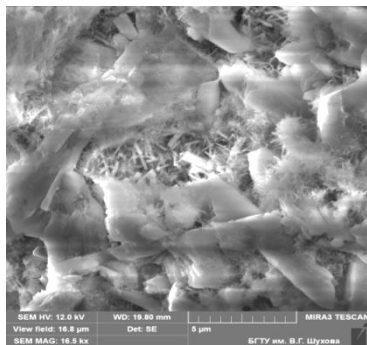
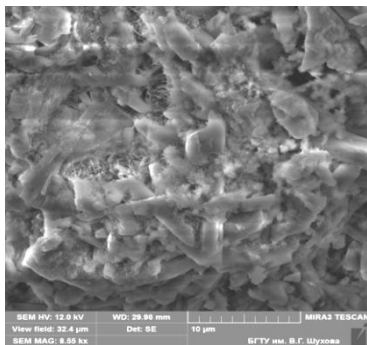
Для исследования микроструктуры был использован растровый электронный микроскоп Tescan MIRA 3, с проведением одновременно рентгеновского микроанализа, что позволяет существенно повысить информативность полученных результатов.

Анализ микроструктуры затвердевшего КГВ с бетонным ломом показал (рисунок 1), что на ранней стадии гидратации, через 2 часа образуются новообразования толщиной в 1-2 мкм, которые, судя по данным микроанализа и характерной морфологии, можно отнести к C-S-H-гелю, в основном имеющему переменный состав и аморфную природу. В его структуре выявлены также слабо закристаллизованные области, обозначаемые как C-S-H(I) и C-S-H(II).

a)



б)



в)

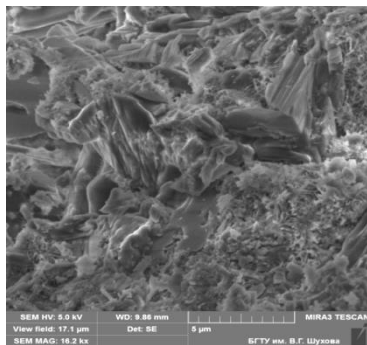
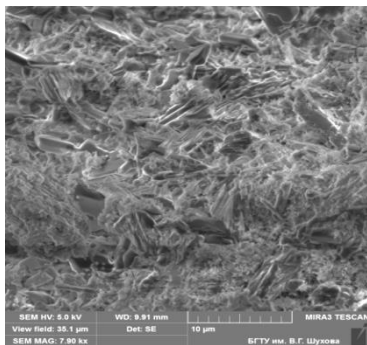


Рисунок 1 – Микроструктура затвердевшего КГВ с минеральной добавкой бетонного лома:
а - через 2 час; б - через 7 сут; в - через 28 сут

К 28 суткам происходит формирование протяженных упорядоченных мелкокристаллических структур ($\leq 0,1 \text{ мкм}$) предположительно гидросиликатов, гидроалюмосиликатов, гидроалюмоферритов кальция и двуводного сульфата кальция, как результат твердения портландцемента и полуводного гипса (табл. 1).

Результаты испытаний на прочность затвердевших образцов доказывают положительное влияние тонкодисперсных продуктов дробления бетона в составе КГВ.

Таблица 1 – Состав продуктов гидратации в точках микронзондирования

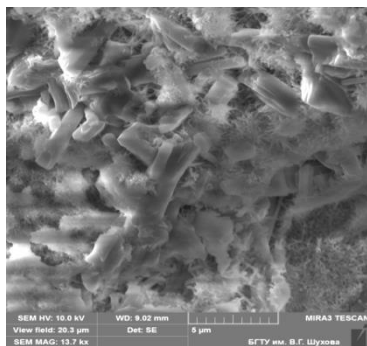
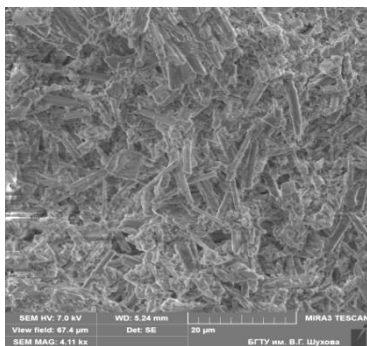
Элементный состав	Содержание элементов, мас. %, в точках микронзондирования					
	с молотым бетоном		с туфом		с кварцевым песком	
	1	2	3	4	5	6
O	22,85	60,70	41,06	57,49	41,97	50,87
Si	3,31	3,65	21,80	3,56	5,25	2,71
Ca	48,55	20,06	14,12	23,74	35,68	27,82
Fe	-	1,25	4,60	-	-	-
Mg	-	0,33	1,70	-	-	-
S	24,16	12,49	1,69	14,05	14,65	18,60
Na	-	0,48	-	-	-	-
K	1,13	-	4,88	0,44	-	-
Al	-	1,04	10,15	0,73	-	-

В композициях с туфом (рисунок 2) образуется рыхлая, пористая структура с крупными кристаллами двуводного гипса.

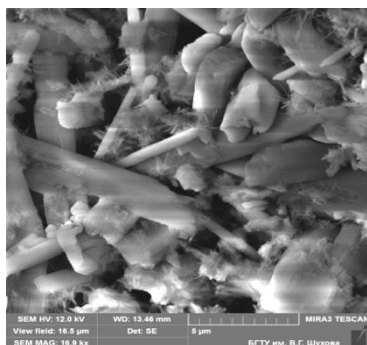
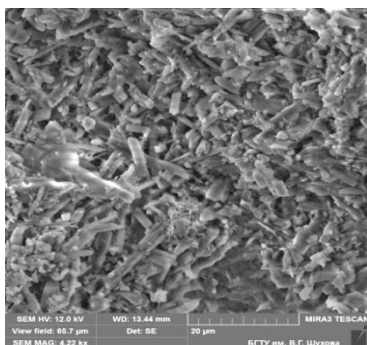
В композициях с кварцевым песком (рисунок 3) наблюдается структура материала, аналогичная композициям с туфом.

В порах всех образцов видны образования кристаллогидратов игольчатой формы, С-S-H-геля, которые вырастают из матрицы и увеличивают число контактов. Гидросиликаты кальция создают сетчатую уплотненную оболочку вокруг частиц гипса.

a)



б)



в)

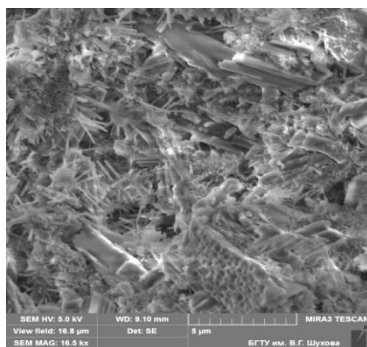
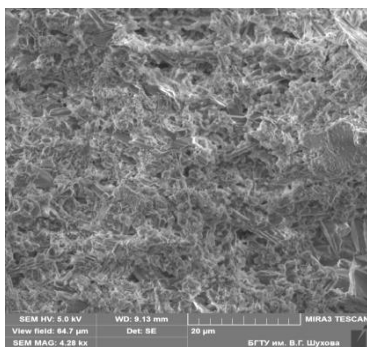
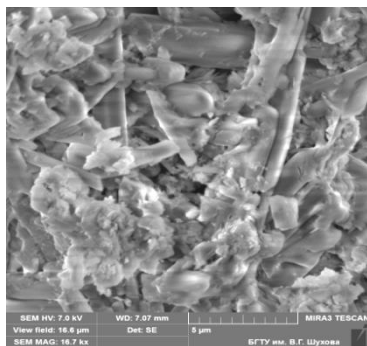
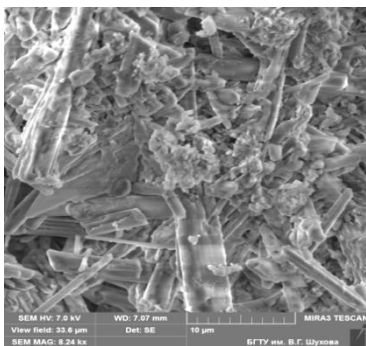
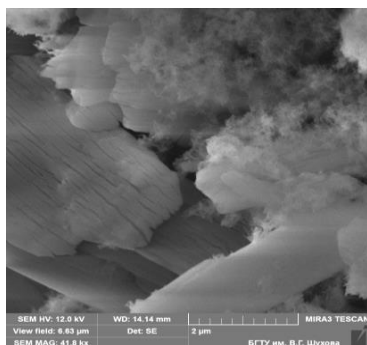
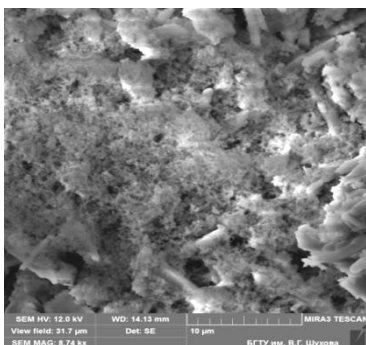


Рисунок 2 – Микроструктура затвердевшего КГВ с минеральной добавкой цеолитного туфа
a - через 2 час; *б* - через 7 сут; *в* - через 28 сут

a)



б)



в)

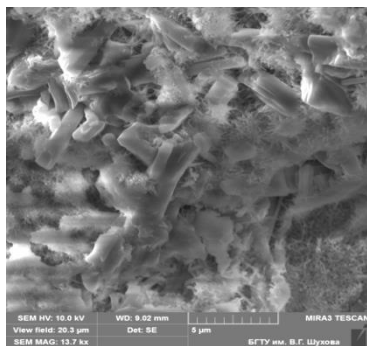
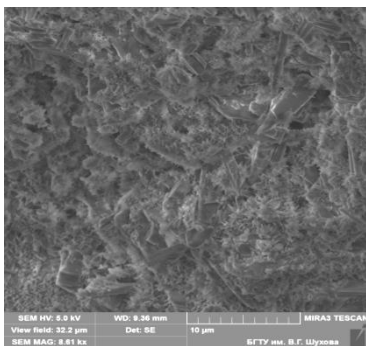


Рисунок 3 – Микроструктура затвердевшего К7В с минеральной добавкой кварцевого песка
а) - через 2 час; б - через 7 сут; в - через 28 сут

Сделанные выше выводы подтверждаются результатами микроанализа и многослойным изображением продуктов гидратации КГВ (рисунок 4 – 6). Спектры - 1, 3, 5- характеризуют состав в конкретной точке микрозондирования, тогда как спектры - 2, 4, 6 - показывают усредненный состав химических элементов в образцах (табл. 1).

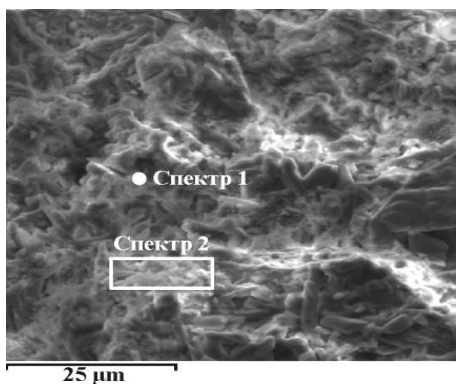


Рисунок 4 – Продукты гидратации КГВ с минеральной добавкой бетонного лома в точках микрозондирования

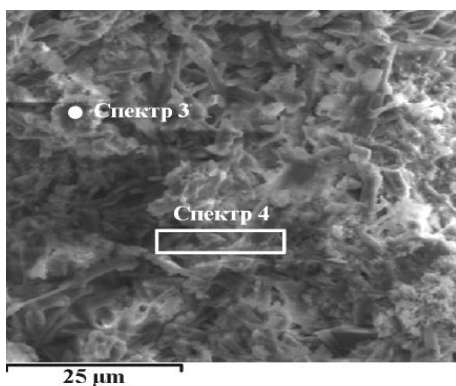


Рисунок 5 – Продукты гидратации КГВ с минеральной добавкой цеолитного туфа в точках микрозондирования

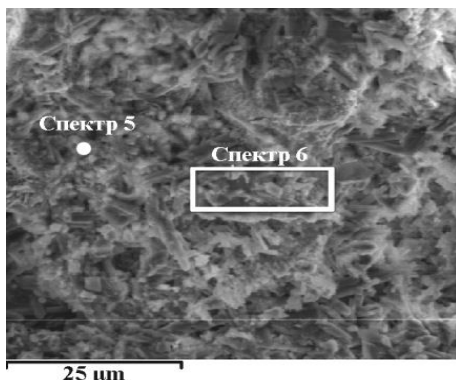


Рисунок 6 – Продукты гидратации КГВ с минеральной добавкой кварцевого песка в точках микрозондирования

На термограммах гидратированного КГВ с минеральными добавками разных генетических типов – бетонным ломом, цеолитным туфом и кварцевым песком в интервале температур 140-150 °С двуводный гипс дегидратирует до полуводного гипса.

С дегидроксилизацией портландита связан эндотермический эффект с максимумом при температуре 440-460 °С. С декарбонизацией слабо закристаллизованных метастабильных форм CaCO_3 связан в основном слабый эндоэффект при температуре 675-750 °С, образовавшийся за счет частичной карбонизации гидроксида кальция. Интенсивность этого эффекта для всех составов сохраняется примерно на одном уровне, что может объясняться увеличением концентрации CaCO_3 при снижении количества двухосновных гидросиликатов кальция.

При температуре 780-800 °С - экзотермические эффекты разложения $\text{CSH}(\text{В})$, возможно связывание оксида кальция активными минеральными добавками. Экзотермический эффект в области температур от 350-390 °С очевидно получается от наложения нескольких эффектов, поэтому его можно отнести за счет процессов кристаллизации гелевидных соединений. В этом же интервале температур происходит удаление воды из C_3AH_6 .

В таблице 2 представлены данные о потере массы в процессе нагревания проб, характеризующие увеличение фазовых превращений веществ при нагревании. Из таблицы видно, что потери массы проб в интервале температур от 100 до 1000 °С, твердевших 2 часа, больше у образцов с бетонным ломом (14 %), что свидетельствует о повышенной

интенсивности процессов образования двухводного гипса, по сравнению с пробами с цеолитным туфом (12,2 %) и кварцевым песком (10,6 %).

Основное количество полуводного гипса в составе КГВ гидратируется в течение 2 часов после затворения водой, к 7 суткам степень гидратации вяжущих снижается (до 9,4-9,9%) и становится практически одинаковой для всех проб гипсоцементного камня.

Через 28 суток твердения в пробе с бетонным ломом потери массы составили 10.6%, что на 2,4% меньше, чем у проб с цеолитным туфом и кварцевым песком (13,0 и 12.9%, соответственно).

Таблица 2 – Потери массы при нагревании камня на КГВ по данным ДТА

Вид минер. добавки	Потери массы dM, мг / % по массе пробы в температурных интервалах, °С					
	111-119	124-144	155-210	380-680	700-800	900-1000
через 2 ч						
бетонный лом	6.0/2.0	18.0/6.0	30.0/10.0	36.0/12.0	42.0/14.0	-
туф	6.0/2.0	18.0/6.0	30.0/10.0	36.0/12.0	38.0/12.6	-
песок	6.0/2.0	12.0/4.0	18.0/6.0	24.0/8.0	31.6/10.6	-
через 7 сут						
бетонный лом	-	6.0/2.0	12.0/4.0	18.0/6.0	24.0/8.0	28.3/9.6
туф	-	6.0/2.0	12.0/4.0	18.0/6.0	24.0/8.0	29.6/9.8
песок	-	6.0/2.0	12.0/4.0	18.0/6.0	24.0/8.0	29.1/9.7
через 28 сут						
бетонный лом	-	4.0/2.0	8.0/4.0	16./8.0	20.0/10.0	21.2/10.6
туф	4.0/2.0	12.0/6.0	16.0/8.0	20.0/10.0	24.0/12.0	25.9/13.0
песок	4.0/2.0	12.0/6.0	16.0/8.0	20.0/10.0	24.0/12.0	25.8/12.9

В результате проведенного ДТА не было выявлено новых веществ в присутствии минеральных добавок, поэтому для дальнейшего исследования возможных кристаллических новообразований был проведен рентгенофазовый анализ (рисунок 7 – 9).

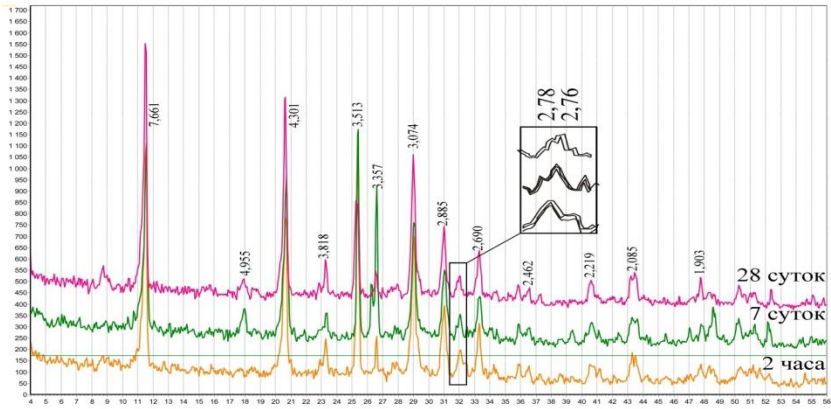


Рисунок 7 – Фазовый состав КГВ с минеральной добавкой бетонного лома

При рассмотрении рентгенограмм было отмечено: в составах с минеральной добавкой бетонного лома и с минеральной добавкой цеолитного туфа более активная гидратация основных клинкерных минералов алита и белита, о чем свидетельствует характеристика их межплоскостных расстояний 2,78 и 2,76 Å..

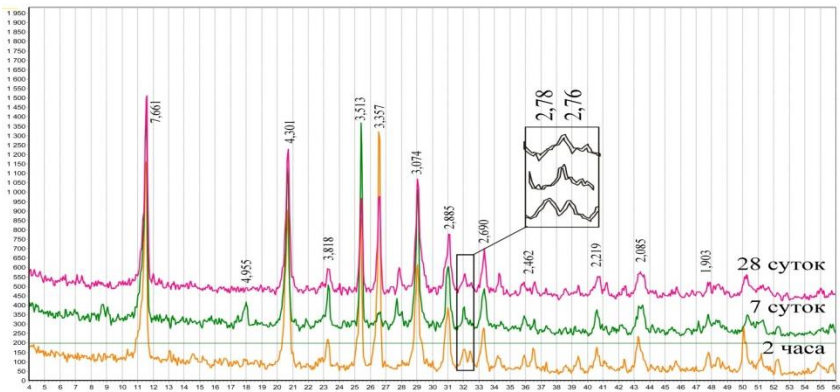


Рисунок 8 – Фазовый состав КГВ с минеральной добавкой цеолитного туфа

Образование портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4,92 \text{ \AA}$) в возрасте 2 часов наиболее активно было отмечено только в составе с минеральной добавкой кварцевого песка.

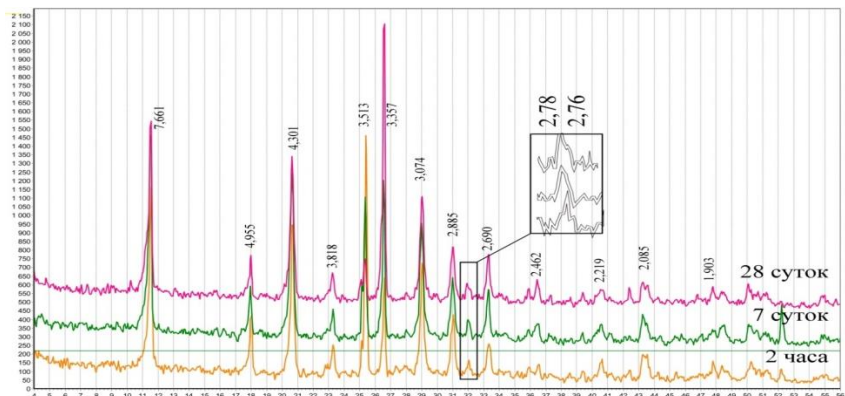


Рисунок 9 – Фазовый состав КГВ с минеральной добавкой кварцевого песка

В возрасте 7 суток, на основе РФА, установлены близкие значения основных клинкерных минералов во всех составах. В возрасте 28 суток в составах с минеральной добавкой бетонного лома и туфа прошла более полная гидратация клинкерных минералов.

Установлено наибольшее количество портландита в составах с минеральной добавкой кварцевого песка. Эттрингит ($d=5,6\dots\text{Å}$) на рентгенограммах не обнаружен.

Сравнительный анализ основных межплоскостных расстояний клинкерных минералов и продуктов их гидратации позволил установить закономерности их поведения (в зависимости от минеральных добавок и сроков твердения) и влияния на структурные особенности образцов, что подтверждается анализом микроструктуры и основными физико-механическими характеристиками.

Таким образом, установлено синергетическое влияние минеральных добавок и гетерогенного состава КГВ с направленным воздействием на формирование более плотной и мелкозернистой структуры композита за счет увеличения содержания низкоосновных гидросиликатов кальция, уменьшения количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также устранения условий роста высокоосновных гидроалюминатов кальция и эттрингита, что ведет к повышению прочности в 1,5 раза, водостойкости и долговечности затвердевшей матрицы.

Модель структурообразования композитов на основе КГВ можно представить следующим образом.

На первой стадии быстрый набор прочности системы осуществляется за счет синтеза крупных кристаллов двуводного гипса, одновременно вы-полняющих функцию регулируемого раннего схватывания.

В дальнейшем, в ранее созданной структуре, в результате гидратации клинкерных минералов происходит формирования нового типа определенным образом организованной структуры за счет кристаллизационного роста нано- и микро- размерных низкоосновных гидросиликатов кальция, уплотняющих структуру, зависящих от генетических особенностей кремнезема в составе минеральных добавок и обеспечивающих повышение прочности и водостойкости затвердевшего гипсоцементного камня. В общей гелеобразной массе формируются нитевидные образования разной морфологии и размеров (длиной от 1 до 20 мкм; шириной менее 0,01 мкм - от 20 до 60 нм). Последующая кристаллизация ранее сформированных объектов, способствует самоуплотнению системы различных морфогенетических типов нано- и микро-размерных кристаллических образований, форма которых задается еще на докристаллизационной (второй) стадии.

На третьем этапе формируются новообразования второй генерации гидросиликатов кальция за счет взаимодействия выделяющегося портландита при гидратации алита с иногда активными рентгеноаморфными частицами минеральных добавок, с их последующей самоорганизацией, что обеспечивает конечную прочность и водостойкость материала.

Подобный механизм гидратации КГВ минимизирует внутренние напряжения и объемные деформации, в связи с чем уменьшается количество микротрещин, что приводит к повышению эффективности синтезируемого КГВ по сравнению с традиционно применяемым гипсовым вяжущим. Поры практически полностью зарастают мелкими кристаллами гидросиликатов кальция (рисунок 10 – 12), выполняющих армирующую функцию и создающих уплотненную объединенную сетчатую структуру вокруг кристаллов гипса в виде проникающих одна в другую сеток, что приводит к увеличению прочности и водостойкости композитов.

В работах Бабушкина В.И. и Кондрашенко Е.В. [5-8] отмечается, что для полуводного и двуводного гипса преимущественными центрами адсорбции являются кислые и умеренно-кислые активные центры (знак +), но присутствуют и основные и умеренно-основные центры, имеющие отрицательный знак заряда. Для частиц двугидрата коллоидных размеров экспериментально был установлен суммарный положительный знак

заряда. Прочность структуры гипсового камня определяется прежде всего количеством и типом кристаллических сростков, зависящих от степени пересыщения, а также степени гидратации.

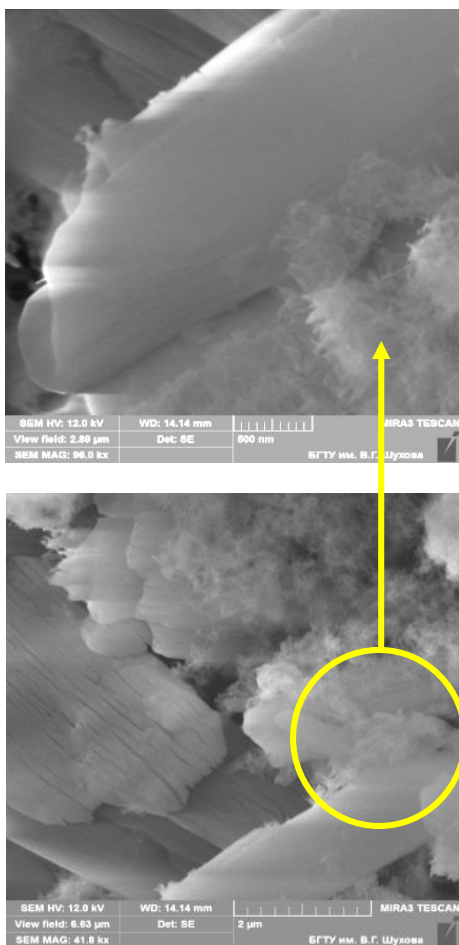


Рисунок 10 – Сетчатая микроструктура низкоосновных гидросиликатов кальция на кристаллах гипса (КГВ с кварцевым песком)

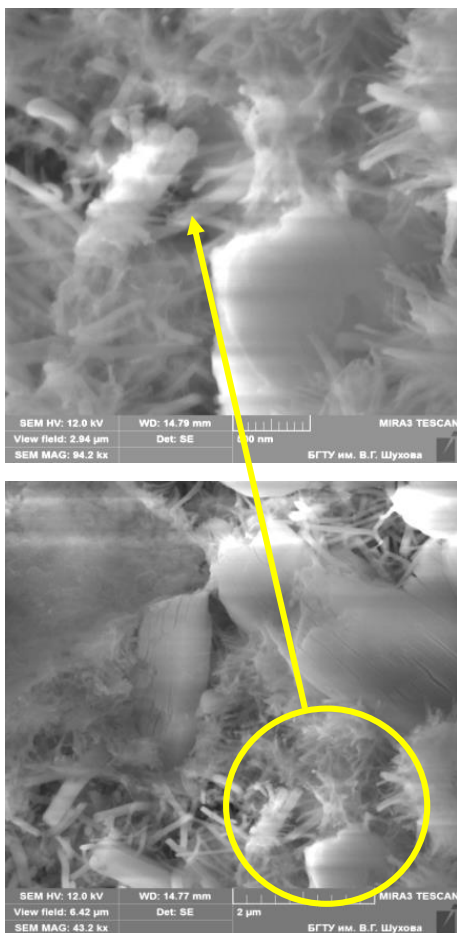


Рисунок 11 – Сетчатая микроструктура низкоосновных гидросиликатов кальция на кристаллах гипса (КГВ с бетонным ломом)

Поэтому для управления процессами структурообразования и роста прочности при проектировании КГВ необходимо подбирать вещества, имеющие знаки зарядов поверхности противоположные таковым продуктов гидратации (в основном, избыток отрицательно заряженных сорбционных центров).

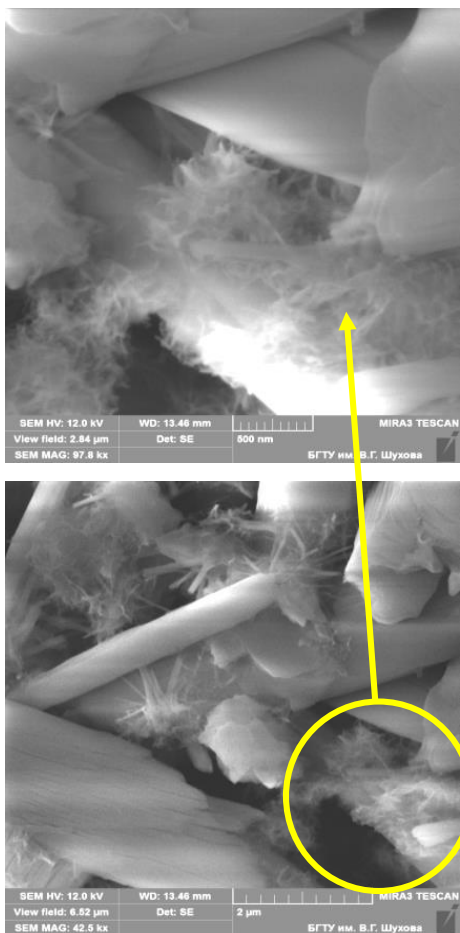


Рисунок 12 – Сетчатая микроструктура низкоосновных гидросиликатов кальция на кристаллах гипса (КТВ с цеолитным туфом)

Список литературы:

- 1 Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей ред. А.В. Ферронской. М.: Изд-во АСВ, 2004. 488 с.

- 2 Чернышева Н.В. Использование техногенного сырья для повышения водостойкости композиционного гипсового вяжущего // Строительные материалы. 2014. №8. С.53 – 56.
- 3 Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. Научное издание . М.: Издательство АСВ. 2006. 526 с.
- 4 Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья: монография / г. Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. 321 с.
- 5 Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.. Термодинамика силикатов; под ред. О.П. Мчедлова-Петросяна. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат. 1986. 408 с.
- 6 Кондрашенко, Е.В. Термодинамическое обоснование способа повышения прочности и водостойкости гипсового камня // Строительные материалы и изделия. 2003. № 8 (22). С. 14 – 16.
- 7 Кондрашенко Е.В. Физико-химические особенности формирования структуры гипсового камня // Строительные материалы и изделия. 2004. № 1. –С. 2 – 5.
- 8 Бабушкин, В.И., Гусев Б.В., Кондрашенко Е.В. О закономерности объемных изменений в структурирующихся коллоидных системах // Техника и технология силикатов. 2003. № 3 (4). С. 40 –45.

ТЯЖЕЛЫЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТИВНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Чернышева Н.В., д-р техн. наук, проф.,
Лесовик В.С., д-р техн. наук, проф.,
Дребезгова М.Ю., магистрант,
Эльян Исса Жамал Исса, канд. техн. наук**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Развитие промышленности строительных материалов РФ на период до 2020 года направлено на расширение их номенклатуры, повышение эксплуатационной стойкости и развитие эффективных технологий производства, с преимущественным использованием местного сырья. Строительные материалы на основе композиционных гипсовых вяжущих (КГВ) характеризуются быстрым набором прочности, относительно низкими тепло- и звукопроводностью, отсутствием усадочных деформаций, огнестойкостью и др. Их использование инвестиционно привлекательно и позволит расширить номенклатуру строительных материалов для создания комфортного быстровозводимого жилья с учетом устойчивости системы «человек – материал – среда обитания» [1-2].

В практике строительства ведущих стран мира темпы выпуска стеновых материалов на основе гипсобетонов стремительно растут. Особенно это касается водостойких композиционных гипсовых вяжущих.

Плотность КГВ в зависимости от их вида находится в пределах 2,4-2,7 г/см³. Поэтому, при одинаковых весовых расходах с портландцементом, КГВ дают увеличенный объем теста в бетонной смеси. Обычно для получения равнопрочных бетонов абсолютный объем пасты в единице объема бетона на КГВ примерно на 6-12 % больше, чем на портландцементе [3]. Кроме этого, КГВ обладают повышенной водопотребностью (по сравнению с портландцементом), отражающейся на водосодержании бетонных смесей, которое можно регулировать применением специальных комплексов химических добавок.

Одним из основных условий создания долговечных и водостойких КГВ является правильно подобранное и скорректированное соотношение между гидравлическим вяжущим и активной минеральной добавкой, при котором постепенно исчезают условия образования этtringита и высокоосновных гидроалюминатов кальция.

В качестве активной минеральной добавки в составе КГВ применяли кремнеземсодержащее техногенное сырье - бетонный лом (табл. 1). Его вяжущая часть состоит из гидросиликатов кальция группы C_2SH_2 по номенклатуре Богда, гидроксида кальция и остатков непрогидратированных клинкерных минералов, в основном белита [4]. Этот материал обладает заметными вторичными вяжущими свойствами и в соответствии с законом сродства структур [5] при этом синтезируется композит с ростом предела прочности на сжатие на 15-20% выше по сравнению с использованием природных кремнеземсодержащих компонентов.

Таблица 1 – Химический состав минеральной добавки

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{о6}	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O+K ₂ O	TiO ₂	ClO ₂	MnO ₂	Всего
Бетонный лом	52,4	4,9	3,7	34,7	1,2	0,5	0,51+1,5	0 9	0,27	0,087	99,96

Для активации процессов гидратации КГВ осуществляли помол минеральной добавки до удельной поверхности 500 м²/кг, с последующим перемешиванием с портландцементом и гипсовым вяжущим, совмещенным с кратковременным помолом. Необходимое количество минеральной добавки в составе КГВ подбиралось по концентрации оксида кальция (по ТУ 21-31-62-89) в твердеющей системе до регламентированных пределов.

Разработан состав КГВ при соотношении минеральная добавка/портландцемент = 1:1 со значениями предела прочности на сжатие гипсоцементного камня в 28 суточном возрасте до 28 МПа (табл. 2).

Таблица 2 – Состав и свойства КГВ

№	Состав КГВ, % по массе			В/Вяж	Rсж, МПа		
	Гипс	Цемент	Бетонный лом		2 часа	7 суток	28 суток
1	60	20	20	0,45	4.42	18.61	28.1
2	100	-	-	0,45	5,6	-	18,0

На основе КГВ с минеральной добавкой бетонного лома получены стеновые материалы из тяжелого бетона классов В7,5-В20 на крупном заполнителе из известнякового щебня

Расчет состава бетона выполняли расчетно-экспериментальным методом. Учитывая требования к бетонной смеси и бетону, а также характеристики исходных компонентов, выбирали ориентировочный расход КГВ, для требуемой жесткости и подвижности - расход воды [2].

Количество заполнителей рассчитывали, исходя из заданной средней плотности бетона и его структуры; из бетонной смеси изготавливали образцы-кубы размеров 10x10x10 см для определения средней плотности бетона и требуемой прочности (табл. 4).

Таблица 4 – Составы и свойства тяжелого бетона на КГВ с известняковым щебнем

Класс бетон а	$\rho_{б-на}$ кг/м ³	Фактический расход материалов на 1 м ³ , кг					$\rho_{ср}$ кг/м ³ (28 сут)	$R_{сж}$, МПа (28 сут)
		КГВ	Щебень	Песок	Вода	Добавка		
B7,5	2310	340	1200	590	180	-	2230	10,5
B10	2285	340	1200	590	155	0,3	2240	19,0
B10	2305	400	1200	350	175	-	2220	15,2
B15	2285	400	1200	350	155	0,3	2240	23,6
B15	2315	500	1100	350	185	-	2215	20,5
B20	2295	500	1100	350	165	0,3	2210	32,0

Примечание: комплексная химическая добавка Uniplast P211 + Uniplast SP95; Ж=35 сек

Из-за повышенного водосодержания бетонных смесей и из-за меньшей, по сравнению с поргланцементом, активностью КГВ, приводящей к увеличению его расхода, зависимость прочности бетонов от Вяж/В отношения имеет линейный характер. Прочность тяжелого бетона на КГВ изменяется от 10,5 до 29 МПа в интервале Вяж/В отношений от 1,8 до 3,03 (рисунок 1).

Относительные величины Вяж/В отношений рассматривали совместно с конкретными расходами КГВ и воды, обеспечивающими требуемую подвижность бетонной смеси и слитную структуру бетона. Прочность тяжелого бетона возрастает пропорционально расходу КГВ (примерно до 500 кг/м³), при этом для сохранения требуемой подвижности увеличивается расход воды.

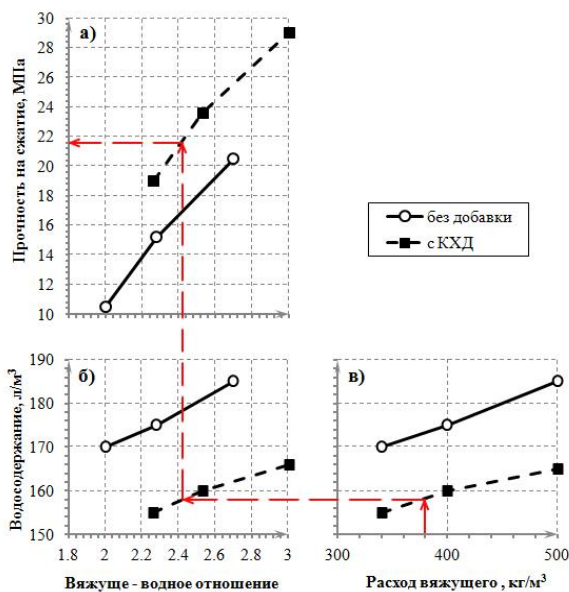


Рисунок 1 – Прочность бетонов на сжатие и водосодержание бетонных смесей в зависимости от Вяж/В и расхода КГВ

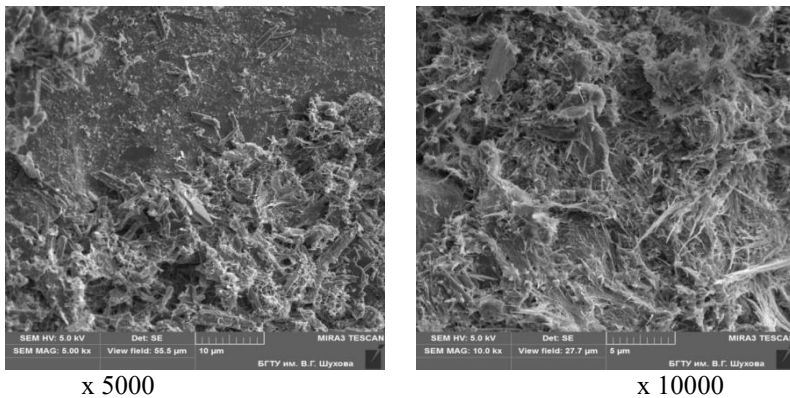
Подобранная на основе расчетов [6,7] высокоплотная упаковка заполни-теля, обеспечивающая образование жесткого каркаса в тяжелом бетоне, позволила оптимизировать микро-структуру гипсоцементного камня и повысить прочность на 24% (табл. 5).

Таблица 5 – Свойства бетона с высокоплотной упаковкой заполнителя

Заполнитель	$\rho_{б-на}$ кг/м ³	$\sigma_{уп}$	R _{сж} , МПа	
			7 сут	28 сут
Естественного состава	2285	0,68	11,0	23,6
Расчетного состава	2340	0,83	13,63	29,4

Установлена необходимость использования коэффициента разьединения зерен заполнителя гипсоцементным вяжущим $\beta_n = (\sigma_{n-1} / \eta_n)^m$, позволяющего регулировать расход крупных фракций и снижать при этом расход мелких, обеспечивая достаточную подвижность бетонной смеси.

Физико-механические свойства бетонов во многом зависят от структуры и свойств контактной зоны между гипсоцементным камнем и поверхностью заполнителя. В результате проведенных исследований с помощью методов РФА и электронной микроскопии установлено: в контактной зоне между частицами затвердевшего КГВ и поверхностью известнякового заполнителя установлена микро- кристаллизационная структура (рисунок 2).



х 5000

х 10000

Рисунок 2. Микрофотографии контактной зоны
«гипсоцементный камень – заполнитель»

Частицы новообразований объединены в сетчатую структуру с упрочненными связями между отрицательно заряженными продуктами гидратации вяжущего в результате нарастания низкоосновных гидросиликатов кальция на кристаллы гипса, что повышает сцепление с положительно заряженной поверхностью известнякового заполнителя. На поверхности зерна заполнителя виден тонкий слой продуктов гидратации КГВ, что свидетельствует о достаточно плотном и хорошем сцеплении с затвердевшей матрицей.

Полученные результаты подтверждаются РФА контактной зоны. Основным цементирующим веществом в контактной зоне является двуводный сульфат кальция ($d=7,6...Å$) и продукты гидратации портландцемента, представленные низкоосновными гидросиликатами кальция, которые анализировали по гало, находящемуся под пиками основных клинкерных минералов алита и белита ($d=2,78; 2,76...Å$). В интервале углов 8-22 градуса зафиксированы пики, относящиеся к продуктам гидратации клинкерных минералов. На рентгенограмме отмечено наличие кальцита $CaCO_3$ ($d=3,03...Å$), кварца ($d=3,34...Å$).

Таким образом, установлен характер влияния состава, структуры и условий эксплуатации композитов на их свойства, заключающиеся в оптимизации размеров и морфологии частиц вяжущего, создании высокоплотной упаковки заполнителя, что приводит к оптимизации микроструктуры гипсоцементного камня и контактной зоны с заполнителем и, как следствие, в соответствии с законом сродства структур, повышает предел прочности при сжатии на 20-30%. С учетом проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности КГВ для получения стеновых материалов для малоэтажного строительства

Список литературы:

1. Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. М.: Изд. АСВ, 2006. 526 с.
2. Lesowik W.S., Tschernyschewa N.W. Zusammengesetzte Gipsbindemittel unter Anwendung vom technogenen Rohstoff: 1. WEIMARER GIPSTAGUNG, Weimar Gypsum Conference. 30–31 Marz 2011. S.407–416.
3. Ферронская А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона. М.: 2006. 336 с.
4. Лесовик В.С., Муртазаев С-А.Ю, Сайдумов М.С. Строительные композиты на основе отсевов дробления бетонного лома и горных пород // Грозный: ФГУП «Издательско-полиграфический комплекс «Грозненский рабочий», 2012 192 с.
5. Лесовик В.С., Загороднюк Л.Х., Чулкова И.Л. Закон сродства структур в материаловедении // Фундаментальные исследования. 2014. №3–2. С.267–271.
6. Чернышева, Н.В., Хархардин А.Н., Эльян Исса Жамал Исса, Дребезгова М.Ю. Расчет и подбор высокоплотного зернового состава заполнителя и бетона на гипсовом композиционном // Вестник БГТУ им. В. Г.Шухова. 2014. №2. С.43–48.
7. Хархардин, А.Н., Топчиев А.И. Тяжелый бетон с плотным структурным каркасом заполнителя // Известия Вузов. Строительство. 2001. №4. С.51–59.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЕНОШЛАКОСТЕКЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГЛИЦЕРИНОВОЙ ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ

**Яценко Е.А., д-р техн. наук, проф.,
Гольцман Б.М., канд. техн. наук,
Смолий В.А., канд. техн. наук, доц.,
Косарев А.С.,
Карандашова Н.С.,
Яценко Л.А.**

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

Проблема чрезмерного потребления природных энергоносителей связана, в первую очередь, с большими потерями тепла при отоплении зданий. Для решения данной проблемы необходимо применение качественных теплоизоляционных материалов. Наиболее широко в настоящее время распространены органические утеплители, однако данный вид материалов обладает существенными недостатками – чрезвычайная горючесть, выделение дыма и токсичных соединений при горении, невозможность утилизации и т.д.

В то же время, одним из самых перспективных теплоизоляционных материалов является пеностекло – ячеистое стекло со структурой пены. Получаемые изделия являются по составу чистым стеклом. Вследствие этого, им свойственны все преимущества стеклоизделий. Основным недостатком пеностекла является его высокая цена, связанная с использованием в качестве основного сырья боя стекла.

Работы по замене стеклобоя на другие виды сырьевых материалов ведутся по всему миру, при этом особое внимание уделяется различным промышленным отходам. В связи с этим, была разработана технология получения пеностекла с частичной заменой исходного стеклобоя на шлаковые отходы ТЭС - *пеношлакостекла* [1-3]. Использование шлака при этом составляло от 20 до 50 мас. %.

Выбор шлака ТЭС как сырья для пеностекла объясняется его стабильным химическим составом, в котором преобладает SiO_2 , а также стеклообразной структурой, обусловленной принципом получения шлака. Однако за счет наличия в составе шлака значительного количества тугоплавкого оксида Al_2O_3 применение традиционных неорганических порообразователей вело к существенному повышению температуры синтеза. Это объясняется сравнительно высокой

температурой разложения данных порообразователей (700-900 °С), а также необходимостью их дополнительного ультрамелкого измельчения для получения равномерной структуры.

Была установлена возможность использования в качестве порообразователей легкогорючих органических соединений. Одним из видов данных порообразующих смесей для производства пеностекла является смесь «жидкое стекло - глицерин» (далее – глицериновая смесь). Таким образом, целью исследования является изучение механизма формирования пористой структуры пеношлакостекла при использовании глицериновой смеси в качестве порообразователя.

Производство образцов пеношлакостекла осуществлялось стандартным порошковым способом. Исходные сырьевые материалы (стекло, шлаковые отходы ТЭС, плавни) были предварительно высушены при 120 °С. Полученные сухие порошки измельчались до фракции 420 мкм. Химический состав порошков стекла и шлаковых отходов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав основных сырьевых материалов

Материал	Химический состав*, мас. %						
	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>F</i>	<i>C</i>	<i>M</i>	<i>K</i>	<i>N</i>
	<i>iO₂</i>	<i>l₂O₃</i>	<i>e₂O₃</i>	<i>aO</i>	<i>gO</i>	<i>2O</i>	<i>a₂O</i>
Шлак	5	2	1	1	1	3	0.
к	7.5	3.0	0.8	.9	.2	.6	9
Стекло	7	2.	0.	3	7	0	1
ло	1.2	70	8	.4	.6	.8	3.2

* Оксиды, содержание которых менее 0.2%, не указаны.

Затем из подготовленных исходных материалов были составлены шихты согласно установленным составам, мас. %:

- ПШС-2: стеклобой – 70, шлак – 20, глицериновая смесь – 10;

- ПШС-5: стеклобой – 40, шлак – 50, глицериновая смесь – 10, плавень 10 сверх 100.

Из составленных шихт были сформованы образцы в виде кубов с длиной грани 20 мм, которые затем загружались в печь для термической обработки согласно рисунку 1.



Рисунок 1 – График синтеза пеностекла:

1 - нагрев, 2 - вспенивание, 3 – резкое охлаждение со стабилизацией структуры, 4 – медленное охлаждение – отжиг.

Образцы пеношлакостекла были подвергнуты термической обработке при различных температурах вспенивания (стадия 2). Фотографии полученных образцов в зависимости от температуры вспенивания и вязкости представлены на рисунке 2. Вязкость определялась расчетным путем по методу М.В. Охотина.

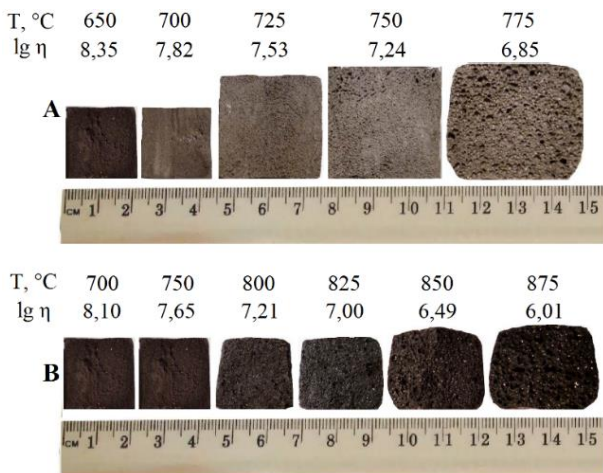


Рисунок 2 – Макроструктура образцов ПШС-2 (А) и ПШС-5 (В) в разрезе

На основе проведенного дифференциально-термического анализа, а также учитывая режим синтеза, структуру и свойства синтезированных материалов, были выделены основные процессы, свойственные обоим

составам, и установлен следующий механизм порообразования шихт на основе глицериновой смеси, представленный на рисунке 3.

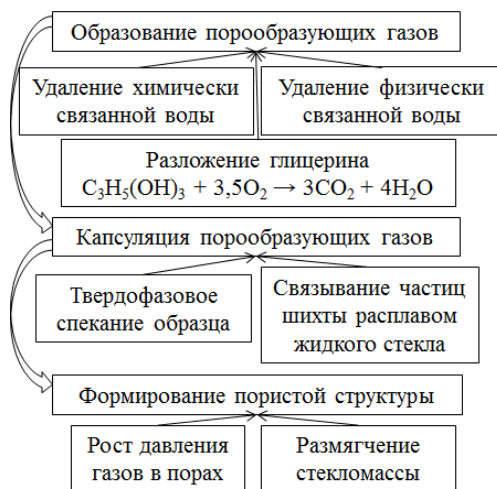


Рисунок 3 – Механизм вспенивания шихт на основе глицериновой смеси

Согласно рисунку 1, загрузка сформованных образцов производится в печь, разогретую до 600 °С. При этом все низкотемпературные процессы начинают происходить одновременно. Кроме того, в это же время начинается спекание шихты. Образующиеся газы при этом сначала удаляются из поверхностных слоев образца, а затем частично из внутренних под действием капиллярных сил. Параллельно с образованием газов начинается твердофазовое спекание шихты.

Процесс спекания замедляет удаление газов из образца путем превращения сначала внешних, а затем внутренних слоев в плотно спеченный материал. Таким образом, образовавшиеся газы капсулируются в образце в форме мельчайших (менее 100 мкм) пор. Процессу капсуляции особо способствует жидкое стекло, которое после удаления химически и физически связанной влаги представляет собой вязкий расплав, препятствующий удалению газов из образца за счет связывания частиц шихты и устранения капилляров между ними.

Так, при 650 °С образцы обоих составов уже представляют собой плотный спек, из поверхностных слоев которого испарились все легкоплавкие и горючие соединения. Учитывая, что давление насыщенного пара в порах образца выше атмосферного давления и

продолжает расти с повышением температуры, то должно происходить вспенивание материала. Однако этого не происходит до тех пор, пока вязкость стекла не опустится до значений, соответствующих его пластичному состоянию. При этом, как видно из рисунка 2, процесс вспенивания у исследуемых составов различается.

В составе ПШС-2 по достижении вязкости $10^{7.6}$ Па·с (≈ 715 °С) в размягчающейся стекломассе начинаются процессы жидкостного спекания и порообразования, происходит резкое увеличение объема (≈ 3 раза). Дальнейший нагрев до 750 °С ведет к линейному изменению объема и плотности. Далее по достижении вязкости $10^{7.0}$ Па·с (≈ 760 °С) происходит второе скачкообразное изменение, ведущее к образованию равномерной пористой структуры образца. Дальнейший нагрев и соответствующее снижение вязкости не приводит к качественным изменениям структуры, меняется лишь размер и равномерность распределения пор.

Ключевой особенностью состава ПШС-5 является наличие большого количества шлаковых отходов, весьма сильно влияющих на поведение образцов данного состава. Поэтому при достижении вязкости $10^{7.6}$ Па·с (≈ 755 °С), «взрывного» увеличения объема образца не происходит. Несмотря на образование зародышей пор, плотность на уровне 930 кг/м³ сохраняется вплоть до вязкости $10^{7.0}$ Па·с (825 °С). Далее, аналогично составу ПШС-2, происходит линейный рост объема образца и соответственное снижение плотности.

Данная научно-исследовательская работа выполняется при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (конкурс 2016-2018 года).

Список литературы:

1. Yatsenko E.A., Zubekhin A.P., Gol'tsman B.M., Smolii V.A., Kosarev A.S. Investigation of the factors influencing the properties and structure of foamed slag glass // *Glass and Ceramics*. 2014. Т. 71. № 3-4. С. 111-114.
2. Гольцман Б.М. Комбинирование шлаков при производстве теплоизоляционных материалов // *Научное обозрение*. 2014. № 6. С. 75-78.
3. Яценко Е.А., Смолий В.А., Косарев А.С., Гольцман Б.М., Деева А.С. Синтез пеностекол на основе комбинированных отходов промышленности // *Научное обозрение*. 2013. № 8. С. 70-75.