

**РАДИАЦИОННО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ ИЗ ФОСФОРНЫХ
И ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ**

**Айменов Ж.Т., д-р техн. наук, проф.,
Сарсенбаев Б.К., д-р техн. наук, проф.,
Алдияров Ж.А., канд. техн. наук,
Сарсенбаев Н.Б., докторант PhD,
Сауганова Г.Р., инженер**

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

Многотоннажные шлаковые отходы предприятий по производству фосфора и его соединений вызывают серьезные экологические проблемы на юге Казахстана (гг. Шымкент, Тараз). Проблемой использования фосфорных шлаков с 60-х годов прошлого столетия и в настоящее время занимаются многие научные коллективы и специалисты –производственники. На базе фосфорных шлаков разработаны ресурсосберегающие технологии ряда строительных материалов, производство которых перспективно как в плане восполнения дефицита в этих материалах, так и в экологическом аспекте.

В Алматинском НИИСтромпроекте разработана эффективная технология фосфорношлакового вяжущего для бетонов различного назначения и силикатных материалов [1,2,3] с очисткой фосфорного шлака от токсичных примесей фосфина и фтористого водорода, способ которой разработан совместно с другими институтами Казахстана – НИИ краевой патологии и Институтом органического катализа и электрохимии.

Известно, что фосфорный шлак при хранении и переработке выделяет токсичные газообразные вещества, среди которых особую опасность представляют фосфин (PH_3) и фтористый водород (HF). Институтами Казахстана – Алматинским НИИСтромпроектом, Институтом органического катализа и электрохимии и НИИ краевой патологии – разработан механохимический способ очистки фосфорного шлака от токсичных примесей путем окисления фосфорина и нейтрализации фтористого водорода в процессе помола гранулированного фосфорного шлака с различными добавками [4,5,6].

При этом гидравлические свойства получаемого молотого гранулированного шлака, а также фазовый состав и микроструктура гидратных новообразований шлакового камня значительно изменяются.

Отходы фосфорной промышленности оказывают следующие негативные влияния на окружающую среду:

- загрязнение подземных и поверхностных вод. Большую опасность для водных объектов представляют фтористые и фосфорные соединения, сульфаты;

- отрицательное влияние на состояние земельных ресурсов. В настоящее время отходы фосфорной промышленности занимают площадь около 200 га;

- загрязнение атмосферного воздуха. Источником загрязнения являются фтористые и фосфорные соединения, которые распространяются в виде пыли и газов.

В настоящее время на первый план выходят исследования, связанные с экологической безопасностью применяемых сырьевых материалов, а именно радиоактивность. Поэтому основные компоненты вяжущих как гранулированный фосфорный и доменный шлак были подвергнуты радиологическим исследованиям по определению радия, тория и калия.

Исследования выполнены на образцах 2x2x2 см из теста нормальной густоты и бетонных образцах с размерами 10x10x10 см на основе шлакощелочных вяжущих из фосфорных и доменных шлаков после комплексной гелиотермообработки.

Исследования бетонов на основе шлакощелочных вяжущих для дорожного строительства из фосфорного шлака представлены в таблице 1.

По данным Южно-Казахстанского областного центра санитарно-эпидемиологической экспертизы (ЮКОЦСЭЭ) концентрации естественных радионуклидов в фосфорных и доменных шлаках находятся в пределах допустимых требований, согласно «Норм радиационной безопасности НРБ-99». Фосфорные и доменные шлаки могут быть использованы в любом виде в строительстве без ограничения по радиационному фактору. Исследования производились прибором «Прогресс – Ас-Б-Г» по гамма-спектрометрическому методу (таблица 2).

По результатам исследования получено заключение, разрешающее использовать шлакощелочные вяжущие (ШЩВ) и бетоны на их основе (ШЩБ) разработанных составов.

Таблица 1– Концентрация естественных радионуклидов в фосфорном шлаке (НДФЗ)

№ п/п	Наименование пробы	Удельная активность, Бк/кг			
		Ra-226	Th-232	K-40	Аэфф.
1.	Вязущее (молотый фосфорный шлак)	183	16	116	215±27
2.	Вязущее (молотый фосфорный шлак)	182	15	116	214±27
3.	Вязущее (молотый фосфорный шлак)	183	16	115	215±27
4.	Тесто из вязущего	15	4	6	22±8
5.	Тесто из вязущего	13	4	5	21±8
6.	Тесто из вязущего	15	3	7	22±8
7.	Бетон из вязущего	33	16	287	80±14
8.	Бетон из вязущего	32	16	285	79±14
9.	Бетон из вязущего	34	15	287	80±14

Таблица 2– Концентрация естественных радионуклидов в шлакощелочных вязущих и бетонах из фосфорных и доменных шлаков

№	Наименование образца	Удельная активность Бк/кг				
		Cs-137	Ra-226	Th-232	K-40	Эффективная удельная активность Бк/кг
1	ШЩВ на основе металлургического шлака	-	34	98	148	156±21
2	ШЩВ на основе фосфорного шлака	-	18	167	239	214±25
3	ШЩБ на основе металлургического шлака	-	14	30	191	66±10
4	ШЩБ на основе фосфорного шлака	-	10	39	310	72±11

Таким образом, по эффективной удельной активности бетоны на основе шлакощелочных вязущих из фосфорных и доменных шлаков относятся к первому классу радиационной опасности (<370 Бк/кг) и могут применяться в строительстве без ограничений.

Согласно радиационно – гигиеническому заключению областной ЮКОЦСЭЭшлакощелочных вяжущих и бетонов на их основе из фосфорного и доменного шлака могут быть использованы без ограничения в дорожном строительстве.

Список литературы:

1. Сулейменов С.Т., Куатбаев К.К., Естемесов З.А. Твердение сошлаковых вяжущих на основе гранулированного шлака электротермофосфорного производства // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата, 1980. № 1. С. 55-59.
2. Сулейменов С.Т., Куатбаев К.К. Энергосберегающая технология вяжущих материалов из отходов промышленности // Использование отходов попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды / Научно-технический реферативный сборник. М.: ВНИИЭСМ, 1984. Вып.2. С.15-18.
3. Сулейменов С.Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах из минеральных отходов промышленности. М.: Манускрипт, 1996. 298 с.
4. Дорфман Я.А., Куатбаев К.К., Куракбаева Р.Х., Полимбетова Г.С. Определение и удаление фосфина и фосфора из электротермофосфорного шлака // Тезисы докл. всесоюз. конф. по фосфатам «Фосфаты-84». Алма-Ата, 1984. Ч.1. С. 30.
5. Куатбаев К.К., Стант Ф.Ф., Чердабаев А.Ш., Кынатов М.П. Производство вяжущего из обезвреженного фосфорного шлака // Интенсификация и повышение эффективности общественного производства на основе ускорения научно-технического прогресса. Алма-Ата, 1988. С. 75-78.
6. Кынатов М.П., Куатбаев К.К., Чердабаев А.Ш. Отходо-химической промышленности в производстве вяжущих материалов // Дни научно-технического творчества молодежи Калининского района. Алма-Ата, 1988. С. 52.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ТВЕРДЕНИЕ ШЛАКОЩЕЛОЧНОГО БЕТОНА ПОСЛЕ КОМПЛЕКСНОЙ ГЕЛИОТЕРМООБРАБОТКИ

**Айменов Ж.Т., д-р техн.наук, проф.,
Сарсенбаев Б.К., д-р техн.наук, проф.,
Алдияров Ж.А., канд. техн. наук,
Сарсенбаев Н.Б., докторант PhD,
Сауганова Г.Р., инженер**

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

Шлакощелочные вяжущие представляют собой гидравлические вяжущие вещества, получаемые путем тонкого измельчения гранулированного шлака с малогигроскопичными соединениями щелочных металлов или затворения молотого шлака водными растворами этих соединений.

Новые подходы к технологии гелиотермообработки сборных железобетонных конструкций в условиях сухого жаркого климата Республики Казахстан дают экономию 50-100% традиционного топлива при тепловой обработке сборного железобетона; экологически чистую окружающую среду, свободную от дымовых выбросов котельных; гарантированное высокое качество изделий и конструкций при суточном цикле оборачиваемости форм, снижение стоимости и энергоемкости строительства.

Анализ исследований в области гелиотермообработки показывает, что эти способы носят сезонный характер. Поэтому более широкие возможности имеет способ комплексной гелиотермообработки изделий, обеспечивающий круглогодичную эксплуатацию гелиополигонов.

В работах [1,2,3,4] показано, что материалы на основе электротермофосфорного гранулированного шлака и солей щелочных металлов твердеют в воде, а введенная в свободном состоянии щелочь принимает участие в процессах структурообразования, образуя сложные нерастворимые щелочные гидроалюмосиликатные новообразования типа нитролита, анальцима и т.п.

Процессы конденсации шлакощелочных вяжущих систем в водостойкие образования впервые объяснены Глуховским В.Д. с позиций электростатических свойств коллоидов, содержащих в своем составе гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов в сочетании с оксидами, обладающими амфотерными и кислыми свойствами [5].

Процесс формирования структуры твердеющего шлакощелочного бетона связан со степенью гидратации вяжущего (рисунок 1и 2).

Прочность цементного камня зависит от физической структуры, количества гидратных новообразований, объема образованного геля.

Рассмотрим формирование структуры цементного камня на основе шлакощелочного вяжущего. Механизм гидратации классический, т.е. топомимический и протекает следующим образом:

- на первом этапе происходит поверхностная реакция, сопровождающаяся образованием оболочек из гидратов на частицах минералов, в этих новообразованиях связывается до 50% воды;

- второй этап – индукционный – сопровождается гетерогенно-диффузионным процессом массообмена через оболочку из гидратов и накоплением новообразований, способствующим увеличению контактной зоны между зёрнами;

- на третьем этапе наблюдается разрыв оболочек из гидратов и происходит образование большого количества гидратов, что является следствием вновь возросшей скорости гидратации;

- последний этап (IV) характеризуется формированием полупроницаемой оболочки и дальнейшим процессом гидратации, сопровождающийся образованием прочных контактов между новообразованиями.

Наиболее четко среди образований наблюдаются кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - гексагональные пластинки, кристаллы этtringита $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ - игольчатые и призматические, и пластинки гидроалюмината кальция C_4AH_{13} .

Несмотря на присутствие в вяжущих хорошо растворимых щелочных оксидов (гидроксидов), преобладающую роль при твердении играют процессы гидратации исходного вещества без растворения, что объясняется наличием противоположно заряженных щелочных гидрозолей кремневой кислоты и многовалентных металлов, которые нейтрализуют друг друга. Образовавшиеся в результате гели адсорбируют щелочные ионы, присутствие которых приводит к синтезу щелочных соединений. Особенно сильное коагулирующее действие на щелочной гидрозоль кремневой кислоты оказывают катионы алюминия, что приводит к образованию водостойких щелочных гидратов, в которых на каждый грамм-моль оксида алюминия приходится 1-1,5 г/моль оксидов щелочных металлов; в результате синтезируются практически нерастворимые новообразования.

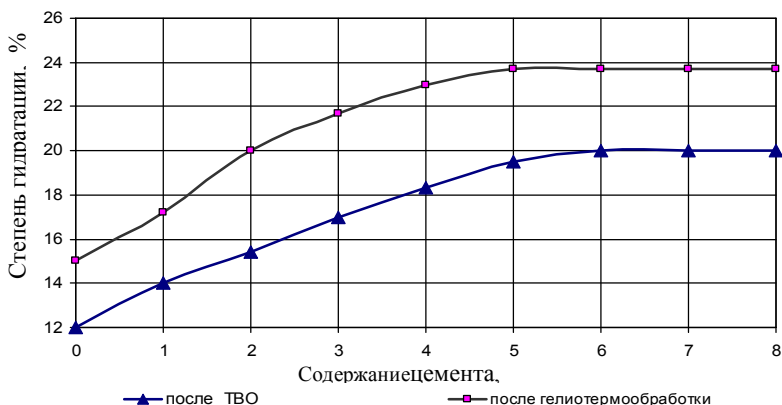


Рисунок 1 – Изменение степени гидратации шлакощелочного вяжущего от содержания цемента

По мере углубления процесса гидратации растет объем новообразований, что приводит к отжатию воды, уплотнению гелевидной фазы, появлению кристаллического сростка, претерпевающего со временем фазовые превращения, направленные на упорядочение структуры вяжущей системы. Этот процесс налагается на процесс химического взаимодействия кальциевого алюмосиликатного стекла с соединениями щелочных металлов. При этом катионы кальция принимают участие в катионном обмене и выполняют роль коагулянта щелочных кремне-и алюмосолей, возникающих при взаимодействии алюмокремниевое стекла со щелочью.

Последующее развитие кристаллизации на базе гелевидных продуктов приводит к образованию водостойких кристаллических новообразований, обладающих вяжущими свойствами и формированию конденсационно-кристаллизационной структуры шлакощелочного камня [2].

В общем виде фазовый состав продуктов твердения шлакощелочных вяжущих представлен преимущественно тоберморитоподобными низкоосновными гидросиликатами кальция группы CSH (I), гидрогранатами переменного состава, кремневой кислотой, щелочными гидроалюмосиликатами типа цеолитов и слюд, а также щелочноземельными гидроалюмосиликатами.

Структурообразование шлакощелочной системы в условиях гидротермальной обработки (рисунок 1 и 2) в начальный период

незначительно отличается от структурообразования в нормальных условиях. На второй стадии формирования структуры в системе развиваются коагуляционные процессы. На третьей стадии происходит упрочнение шлакощелочной системы, а на четвертой – ее окончательное твердение. Процесс гелиотермообработки способствует ускорению процесса гидратации шлакощелочного цемента, что сопровождается разрывом гидратных оболочек и образованием тоберморитового геля. В процессе гидратации межзерновое пространство в цементном камне становится микропористым.

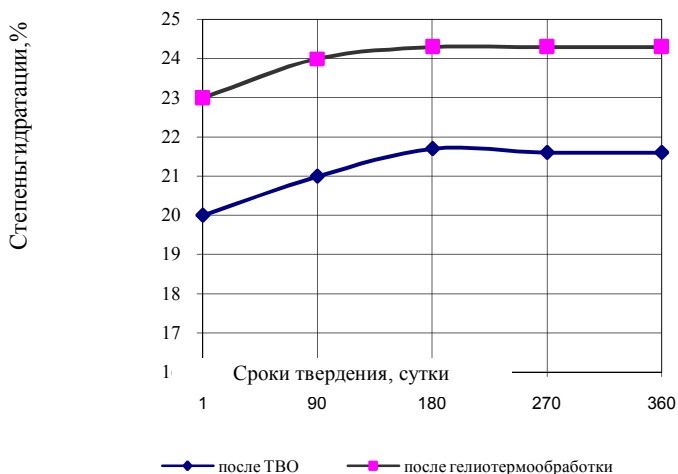


Рисунок 2 – Изменение степени гидратации шлакощелочного вяжущего от времени твердения

Гидраты новообразований образуются непрерывно и со временем вызывают процессы самоуплотнения и деструкции. Из-за высокой пористости шлакощелочного цементного камня и скорости гидратации не наблюдаются деструктивные процессы, и при этом прочность цементного камня относительно высока.

Результаты исследований показывают, что степень гидратации шлакощелочного вяжущего зависит от условий твердения и содержания цемента, щелочи в нем. Степень гидратации вяжущих после тепловлажностной обработки колеблется в пределах 12-20%, в то время как после гелиотермической обработки увеличивается до 15-23%.

Установлено, что с увеличением содержания цемента до 4% степень гидратации вяжущего значительно возрастает, а затем гидратация замедляется. Наибольшая интенсивность гидратации наблюдается в первые 90 суток, далее процесс протекает медленно.

Наиболее существенное влияние на гидратацию шлакощелочного вяжущего оказывает активизирующая способность содосульфатной смеси. Исследования показали, что значительная гидратация наблюдается в первые часы с достижением максимальной концентрации СаО. Со временем концентрация СаО снижается, а концентрация SiO₂ возрастает. Это является результатом снижения растворимости СаО в щелочной среде. Гелиотермическая обработка заметно повышает гидратационную активность вяжущих, содосульфатная смесь обладает большей активизирующей способностью, чем цемент.

Таким образом степень гидратации шлакощелочного вяжущего зависит от условий твердения цемента и щелочи в нем. Степень гидратации вяжущих после тепловлажностной обработки колеблется в пределах 12-20%, а после гелиотермообработки увеличивается до 15-23%. Выявлено, что с увеличением содержания цемента до 4%, степень гидратации вяжущего значительно возрастает в начальный период, а затем гидратация замедляется. Наибольшая интенсивность гидратации наблюдается в первые 90 суток.

Список литературы:

1. Урханова Л.А., Балханова Е.Д. Получение композиционных алюмосиликатных вяжущих на основе вулканических пород // Строительные материалы. 2006. С. 51-53.
2. Рекомендации по изготовлению шлакощелочных бетонов на основе мелкодисперсных песков ВНИИСТ. 1983. С. 118.
3. Шлакощелочной цемент. Техническая информация // Строительные материалы, конструкции и изделия. Алма-Ата, 1983. № 1. С. 28.
4. Дворкин Л.И., Пашков И.А. Строительные материалы из промышленных отходов. Киев, 1980. С. 92.
5. Nevasse C., Prandi E. Фр. Заявка. № 2390392.

НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ В ЭВОЛЮЦИОННОМ МАРШРУТЕ ЕЁ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Артамонова О.В., канд. хим. наук, доц.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Получение термально-синтезных наноструктурных систем твердения можно рассматривать, используя эволюционную концепцию синтеза твердого вещества [1,2]. Термально-синтезными системами твердения (ТССТ) называются материалы, получаемые из неметаллических неорганических веществ: оксидов, карбидов, нитридов, боридов и др., а также их соединений; они обретают твердое состояние в результате обработки исходных прекурсоров при высокой температуре. При этом можно выделить основные стадии эволюции ТССТ: зарождение фазы, рост и агломерация частиц, самопроизвольное структурообразование; и переходы между этими стадиями – явления молекулярного, топологического и морфологического отбора (рис. 1).

Стоит отметить, что для получения нанокерамических материалов очень важен этап получения исходных порошков (прекурсоров) для спекания, т.к. именно здесь можно реализовать нанотехнологические приемы для получения в дальнейшем керамических материалов с заданными свойствами.

Процесс спекания можно рассматривать как эволюционное развитие термально-синтезных наноструктурных систем твердения. Исходя из литературных данных [3,4] можно выделить три основных направления нанотехнологических приемов управления синтезом термально-синтезных наноструктурных систем твердения:

- создания мелкокристаллической структуры в спеченной керамике (размер зерен доли мкм, вплоть до наноуровня) и в результате происходит резкое увеличение прочности и стойкости к зарождению трещины при механических и термических нагрузках;
- использования принципа мартенситного упрочнения для керамики, имеющей полиморфные превращения при спекании;
- использования принципов композиционных систем, в частности, введение в структуру элементов препятствующих развитию трещин (дисперсных упрочнителей, создание слоистых структур).

Рассмотрим эволюционный процесс ТССТ, на примере нанокерамики на основе диоксида циркония (рис. 1) и применяемые в этом случае нанотехнологические приемы.

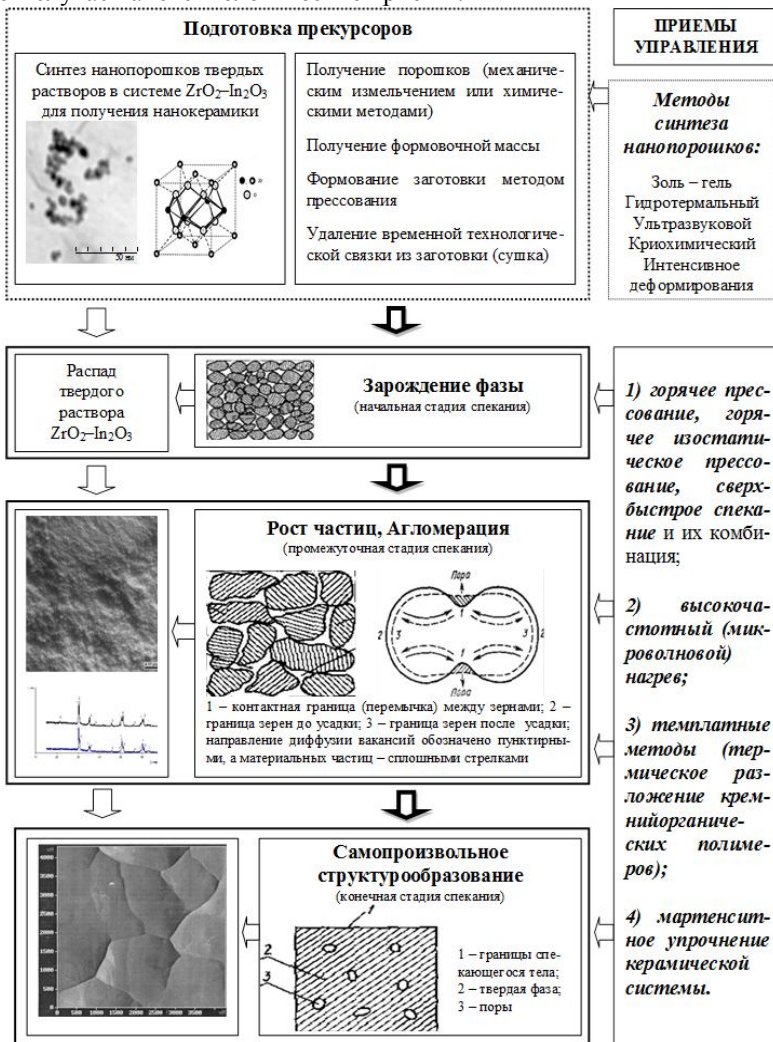


Рисунок 1 – Схема эволюции термально-синтезных наноструктурных систем твердения

На этапе подготовки прекурсоров были синтезированы ультрадисперсные гидроксидов циркония и индия золь-гель методом, который обеспечивает высокую гомогенность распределения стабилизатора оксида индия в кубической модификации твердого раствора на основе диоксида циркония. Именно этот метод позволяет изменить кристаллохимическую решетку основного компонента ZrO_2 , внести в неё определенную дефектность, которая далее обеспечит зарождение наноразмерной твердой фазы в начальный период спекания (на стадии зарождения). Далее полученные системы гидроксидов, подвергали гидротермальной обработке с образованием наноразмерных кристаллов твердого раствора $ZrO_2 - In_2O_3$. Оптимальный режим гидротермального синтеза порошков составил – температура $400^\circ C$, давление 70 МПа и продолжительность обработки 1 ч. Исходя из комплексного исследования нанокристаллических образцов выделили состав для получения нанокерамических композиций с добавкой In_2O_3 10 мол.% (средний размер нанокристаллов 10 – 15 нм).

Таким образом, на **этапе подготовки прекурсоров** получили качественные наноразмерные порошки, которые затем подготовили к спеканию (формовали и высушивали от адсорбционной воды).

На этапе обжига заготовки и получения нанокерамического изделия (процесс спекания керамики) протекают непосредственно эволюционные преобразования в системе, которые как показано выше, можно разделить на соответствующие стадии.

Стадия зарождения фазы (начальная стадия спекания) начинается с распада твердого раствора на основе ZrO_2 кубической модификации и образование индивидуальных фаз компонентов смеси. Дефектность кристаллической решетки была повышена путем введения небольшого количества добавки In_2O_3 , образующей с основным веществом твердый раствор и вызывающий образование вакансий, за счет чего увеличивается коэффициент диффузии. В исследованных после спекания образцах можно выделить наличие четырёх фаз: тетрагональная и моноклинная модификации ZrO_2 , кубическая и ромбоэдрическая модификации In_2O_3 . Стоит отметить, о наличии явления молекулярного отбора при зарождении фазы твердого вещества, т.к. по данным рентгенодифрактометрических исследований в системе образуются сначала кубические модификации диоксида циркония и оксида индия. Проявляется также топохимическая память о прекурсоре в данной системе. Температурный режим обжига на этой стадии регулировали так, чтобы обеспечить выделение неустойчивой фазы и не допустить ее увеличения за пределы наноразмеров.

Рост частиц и агломерация (промежуточные стадии спекания) протекают параллельно. На **стадии процесса роста частиц** происходит быстрый рост зерен, и спекающее тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно чередующихся фаз – твердой фазы и пор. Наблюдается явление *топологического отбора*, который заключается в выделении наиболее сходных по своему габитусу (в соответствии с их кристаллохимическим строением) и тесно примыкающих друг к другу контактирующих частиц, для возможного интенсивного срастания.

Практически параллельно развивается **стадия процесса агломерации** частиц твердой фазы, места контакта между зернами различных фаз на этой стадии интенсивно расширяются, и зерна постепенно сливаются друг с другом, теряя свою индивидуальность. Для сохранения наноразмеров зерен на этих стадиях целесообразно применять сверхбыстрое спекание, а более перспективно использовать высокочастотный (микроволновой) нагрев [5]. На этой стадии происходит равномерное уплотнение пористого тела и его дальнейшая усадка.

Завершающая стадия спекания – **стадия самопроизвольного структурообразования** нанокерамики на основе диоксида циркония характеризуется образованием двух фазного компактного материала с низкой пористостью, высокой микротвердостью и уникально повышенной прочностью на сжатие (табл. 1). При этом наблюдается явление *морфологического отбора* на основе принципа мартенситного упрочнения, система практически полностью трансформируется в тетрагональную модификацию ZrO_2 и In_2O_3 , как наиболее равновесную и термодинамически стабильную. Анализируя экспериментальные данные, можно отметить, что в данной системе температура активации спекания образцов равна $\sim 1250^\circ C$, оптимальное время спекания 3 часа, средний размер зерна по данным сканирующей зондовой микроскопии (Solvel – P 47) составляет 800 ± 50 нм. Таким образом, полученные в данной работе нанокерамические материалы обладают высокими микротвердостью и трещиностойкостью, а также максимальной прочностью на сжатие, что связано с природой вводимого компонента (In_2O_3), а также с оптимальным количеством оксида индия в составе композиции.

Эволюционная модель обретения твердого состояния, предложенная в этой работе для ТССТ, может быть использована и для других систем твердения, т.к. является универсальным инструментом моделирования процессов структурообразования в различных системах.

Таблица 1 – Прочностные характеристики нанокерамических материалов на основе оксидов циркония и индия, отвечающих различным режимам термообработки

Режим получения			Пористость, %	Микротвердость, кПа	Трещиностойкость, МПа* ^{1/2}	Прочность на сжатие, МПа
Состав композиций, по оксиду индия в мол. %	Температура, °С	Время термообработки ч				
10	1050	3	4.54	31.77	-	-
10	1150	3	4.17	41.20	>25	700
10	1250	3	0.54	56.09	>25	900
10	1350	3	-	71.49	>25	900
15	1050	3	3.62	41.20	25	700
15	1150	1	3.90	71.00	-	-
15	1250	1	3.81	107.58	>25	700
15	1250	2	3.53	150.24	>25	700
15	1250	3	3.46	172.30	>25	700

Список литературы:

1. Артамонова О.В., Чернышов Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1: общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 82-95.
2. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 309 с.
3. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения в 2-х ч. Ч. 1, 2: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 336 с.
4. Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. и др. Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ // Перспективные материалы. 2009. № 1. С. 91-94.
5. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000. 224 с.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФАТНО-МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

**Атанбаева Л.Ш., магистр техники и технологии,
Худякова Т.М., д-р техн.наук, проф.,
Гаппарова К.М., докторант PhD,
Сарсенбаев Б.К., д-р техн.наук, проф.**

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

Строительное производство нуждается в высококачественных вяжущих материалах, которые применяются на различных этапах строительства. Производство как воздушных, так и гидравлических вяжущих требует принятия ряда мер для того, чтобы качество их было высоким, энергозатраты низкими, а применение экологически безопасным. При этом важным являются процессы структурообразования вяжущих, обеспечивающих прочность, надежность и специальные свойства затвердевшего камня.

Для условий Южного-Казахстана производство магнезиального и сульфатно-магнезиального вяжущего и композиций на его основе является особо актуальным, так как имеются большие запасы природного и техногенного сырья.

Магнезиальное сырье в работе представлено доломитом месторождения Шолоктау и отходами обогащения полиметаллических руд.

Объем продуктов обогащения руд АО «Ачполиметалл» в г. Кентау составляет 135 млн. тонн, что превосходит запасы минерального сырья, и может являться источником универсального техногенного сырья для производства малоэнергоемких вяжущих веществ и композиционных материалов различного назначения.

Отходы обогащения полиметаллических руд – доломито-бариевые «хвосты» представляют собой тонкоизмельченный продукт, не требующий дополнительного помола перед использованием. Гранулометрический состав отходов следующий: зерна размером менее 85 мкм составляют 25-30%; 25-85 мкм – 55-65% и крупнее 200 мкм – 10-15%. Основными минералами, входящими в состав «хвостов» являются: доломит 50-60%; известняк 10-15%; барит 10-20%; глинистые вещества 5-8%; рудные минералы 2-3%. Рудные минералы представлены сульфидами железа, свинца и редких металлов[1].

Химический состав использованных отходов представлен, мас. %: п.п.п. – 35,25; SiO₂ – 4,34; Al₂O₃ – 0,98; Fe₂O₃ – 2,86; CaO – 27,77; MgO – 14,25; BaSO₄ – 12,7; FeS₂ – 1,39; PbSO₄ – 0,03; PbCO₃ – 0,09; PbS – 0,14.

Существенным недостатком магниезильных и сульфатно-магниезильных вяжущих, сдерживающим широкое внедрение их в строительную практику является низкая водостойкость.

Известно, что водостойкость магниезильного вяжущего можно повысить введением в него активного кремнезема в виде силикагеля, трепела, опоки, молотого кварцевого песка, тоберморита, кизельгура[2].

Нами в качестве кремнеземсодержащих добавок были выбраны фосфорный шлак ТОО «Казфосфат» и синтетический воластонит, синтезированный в ЮКГУ им. М.Ауезова [3].

Для получения магниезильного вяжущего готовился состав, состоящий из обожженных отходов обогащения полиметаллических руд и каустического доломита в соотношении 30:70% соответственно. Введение такого количества доломита в отходы обогащения полиметаллических руд объясняется, тем, что для получения магниезильного вяжущего содержание оксида магния должно быть не менее 20%, а его содержание в хвостах – 14,5%. Введение 70% каустического доломита позволило получить магниезильное вяжущее с прочностью 50МПа.

В магниезильное вяжущее состоящее из каустического доломита и обожженных отходов обогащения полиметаллических руд сверх 100% добавлялся ангидрит в количестве 10-20%.

Результаты физико-механических испытаний образцов указанных составов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты физико-механических испытаний образцов различных составов сульфатно-магниезильного вяжущего

	Магниезильное вяжущее (30% хвостов+70% каустического доломита)	Ангидрит,%	Прочность при сжатии, МПа			Кэф. водостойкости
			3 сут	7 сут	28 сут	
	100	-	40	44	50	0,60
	100	10	42	47	55	0,72
	100	20	38	44	52	0,70

Введение сульфатной добавки не только увеличивает прочность, но и повышает коэффициент водостойкости от 0,6 до 0,72.

Для получения более водостойкой композиции на основе сульфатно-магнезиального вяжущего, полученную сульфатно-магнезиальную шихту смешивали с измельченным синтетическим волластонитом, или фосфорным шлаком ТОО «Казфосфат в количестве 5, 10% от массы вяжущего. Составы тщательно гомогенизировались и затворились водным раствором хлорида магния (бишофита) плотностью 1,25 г/см³ в количестве от 25 до 30% до получения пластичного теста нормальной густоты в соответствии с требованиями ГОСТ 1216-87[4], из которого формовались образцы размером 2x2x2 см. Твердение проводили на воздухе при температуре 20±5°С и относительной влажности 65±3%, и после твердения в воздушной среде в возрасте 28 суток определяли предел прочности образцов при сжатии и коэффициент водостойкости.

Составы композиций и характеристика полученных изделий представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты физико-механических образцов в 28 суточном возрасте

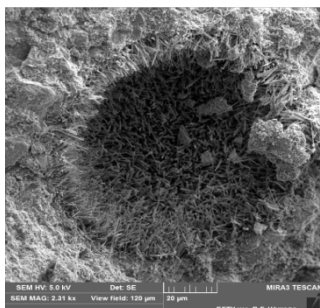
Свойства	Сульфатно-магнезиальное вяжущее (30% хвостов+70% доломита)+10% ангидрита	Количество вводимой добавки			
		Синтетический волластонит		Фосфорный шлак	
		5	10	5	10
Прочность присжатие, МПа	55	61	67	59	62
Коэффициент водостойкости	0,6	0,8	0,92	0,79	0,9

Для определения минералогического состава были проведены рентгенофазовый анализ продуктов гидратации сульфатно-магнезиального вяжущего с добавками синтетического волластонита и фосфорного шлака.

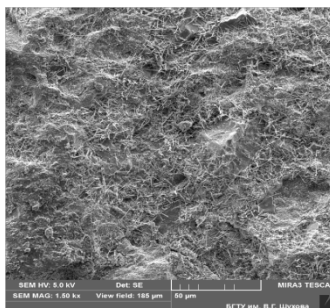
На рентгенограммах идентифицируются пентаоксигидрохлорид магния 5MgO·MgCl₂·13H₂O (d=7,56; 4,18; 2,73; 2,43 Å), кальцит CaCO₃ (d=3,038; 2,495; 2,09; 1,908; 1,871 Å), гипс CaSO₄·2H₂O (d=7,563; 4,301;

2,898; 1,975 Å), доломит ($d = 2,898; 2,65 \text{ \AA}$), кварц SiO_2 (3,81; 3,35; 2,28; 1,821 Å), волластонит ($d = 3,850; 2,98,3; 2,81; 1,822 \text{ \AA}$).

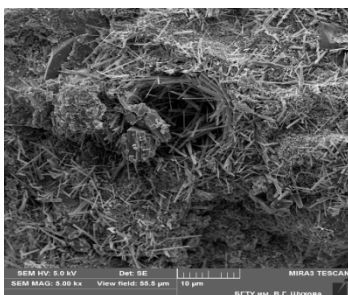
Микроструктура образцов затвердевшего магниезильного и сульфатно-магниезильного камня изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа с катодом Шоттки серии MIRA LM. Микрофотографии, полученные со сколов образцов представлены на рисунке 1.



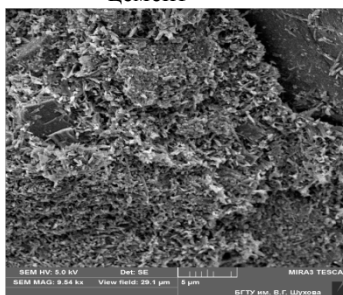
а – магниезильный цемент



б – сульфатно-магниезильный цемент



в – сульфатно-магниезильный цемент с добавкой синтетического волластонита



г – сульфатно-магниезильный цемент с добавкой фосфорного шлака

Рисунок 1 – Микрофотографии со сколов гидратированных образцов, выполненных на электронном микроскопе

Основу структуры (рис. 1 а, б, в, г) составляют хаотично переплетенные игольчатые кристаллы, представленные пентаоксигидрохлоридом магния и синтетическим волластонитом, их

срастанием и формированием мелкопористой прочно цементированной структуры.

На внутренней поверхности микроструктуры магнезиального камня (рис.1а) наблюдается зарастание игольчатыми кристаллами свободного объема пор.

Изучение особенности структуры сульфатно-магнезиального камня выявило, что камень формируется из тонкодисперсных или призматических кристаллов, срастающихся в плотное образование с низкой пористостью закрытого типа. Такая структура создает материал высокой прочности и проницаемости по отношению к газам и воде.

Электронно-микроскопические исследования подтверждают, что структура состава со шлаком (рис.1г) представлена в виде в геля, а синтетический волластонит (рис. 1в) способствует микроармированию структуры сульфатно-магнезиального вяжущего тем самым повышая его эксплуатационные свойства.

Результаты исследования показали, что вводимые добавки повышают прочностные характеристики сульфатно-магнезиального вяжущего (с 55 до 61-67 МПа) и коэффициент водостойкости (с 0,6 до 0,8-0,92), что расширяет область его применения.

Список литературы:

1. Худякова Т.М. Отходы обогащения полиметаллических руд – сырьевая база промышленности строительных материалов // МНТК «Экологические проблемы Туркестанского региона». Туркестан, 2000. С. 201-203.
2. Веды Е.И., Блудов Б.Ф., Бочаров В.К., Пивень Н.И., Жаров Е.Ф., Литвинова З.С., Сидорова Т.А. Химия и технология белого цемента на основе доломита // Труды VI Международного конгресса по химии цемента. М: Стройиздат, 1976. С. 276-278.
3. Инновационный патент РК на изобретение «Способ получения тонкодисперсного волластонита» №25064 от 29.03.2011 г. Автор Вернер В.Ф. и др.
4. ГОСТ 1216-87 Порошки магнезитовые каустические. Технические условия. Взамен ГОСТ 1216 - 75 - Введ. 1988-07-01. М.: Изд-во Стандартов, 1988. 20с.

СИНТЕЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1100°С

**Барбанягрэ В.Д., д-р техн. наук, проф.,
Колдаева Т.А., канд. техн. наук, преп.,
Смаль Д.В., канд. техн. наук, ст. преп.**

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

Важнейшим направлением развития цементной промышленности является внедрение энергосберегающих технологий. Наиболее энергоёмким в производстве портландцемента является процесс обжига клинкера. Этот факт служит основой для различных исследований, в которых изучается возможность получения клинкера при температурах значительно ниже 1400°С. Особое место среди способов снижения температуры обжига занимает применение минерализаторов. Применение фтористых, как наиболее распространённых минерализаторов, способствует снижению температуры клинкерообразования на 100-150°С [1...5].

В данной работе исследовалась возможность получения портландцементного клинкера при температуре ниже 1200°С. Изучено влияние на клинкерообразование различных добавок, в т.ч. комплексных и установлено, что наиболее благоприятное влияние на синтез клинкера оказывает 2% фторида лития, что выражается в формировании наибольшего количества трёхкальцевого силиката и минимальном содержании свободной извести.

Ступенчатое увеличение фторида лития от 1 до 10% в сырьевой смеси (рис. 1) подтвердило первоначальную оптимальную дозировку 2% LiF, превышение которой приводит к резкому уменьшению C₃S, так что значительное количество

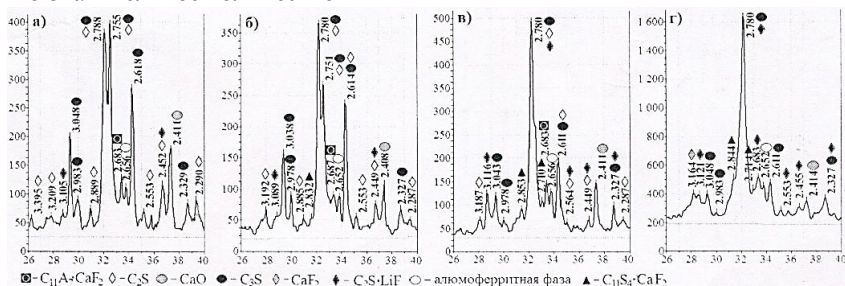
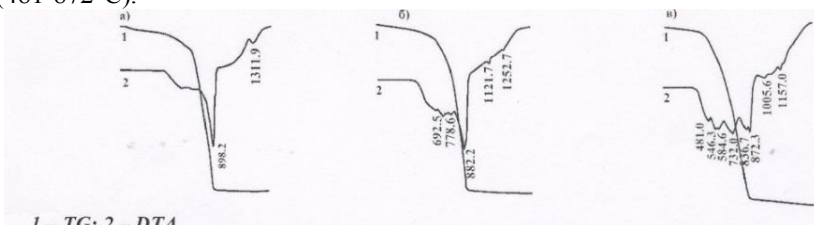


Рисунок 1– Влияние на состав клинкера количества LiF, %:
а) 1 (1,5); б) 1,5 (2,3); в) 3 (4,6); г) 10 (15,4)

материала представлено литийфторсодержащим белитом $C_2S \cdot LiF$. Микроструктура клинкера, полученного в присутствии максимального количества LiF в сырьевой смеси (10%) представлена, с одной стороны, сильно удлинёнными призматическими кристаллами, характерными для электроплавящихся цементов. С другой – плотной массой мелких (меньше 10 мкм) бесформенных кристаллов.

Термическим анализом (рис. 2) установлено, что присутствие в сырьевой смеси 2% фторида лития вызывает существенное изменение процессов образования минералов портландцементного клинкера, которое выражается в увеличении количества термических эффектов, смещённых в сторону более низких температур и растянутых в более широком, чем у традиционного клинкера, температурном интервале (481-872°C).

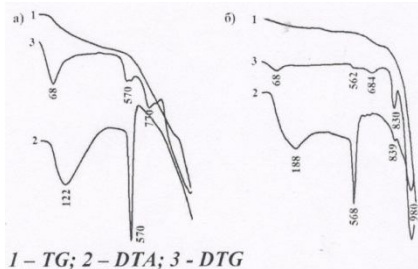


1 – TG; 2 – DTA

Рисунок 2– Результаты термического анализа шламов в присутствии:

а) без добавки; б) 2% CaF_2 ; в) 2% LiF

Для того, чтобы уточнить особенности синтеза клинкера в целом, дифференциальным термическим (рис. 3) и рентгенофазовым (рис. 4)



1 – TG; 2 – DTA; 3 – DTG

Рисунок 3– Результаты термического анализа:

а) смеси $CaCO_3 + 2LiF$ (1:2 моль)

б) смеси $CaCO_3 + 4LiF$ (1:4 моль)

при достаточно низкой температуре – около 150°C. С повышением температуры происходит заметный рост максимумов

анализами было изучено действие LiF на отдельные компоненты исходной сырьевой смеси. Установлено, что наибольшее влияние добавка оказывает на карбонат кальция. При изучении влияния различного количества LiF на $CaCO_3$ были установлены следующие закономерности: изменения шихт в виде повышения кажущейся плотности начинаются при повышении температуры

карбоната кальция. При 570°C образуется жидкая фаза, к600°C появляется CaF₂, что свидетельствует об обменной реакции между исходными компонентами(начало реакции ~ 450°C), причём это взаимодействие практически полностью завершается при мольном соотношении CaCO₃:LiF=1:2, при условии отсутствия в системе карбоната лития. Разложение кальцита начинается в интервале температур ниже 700-750°C, а завершается выше 900°C.

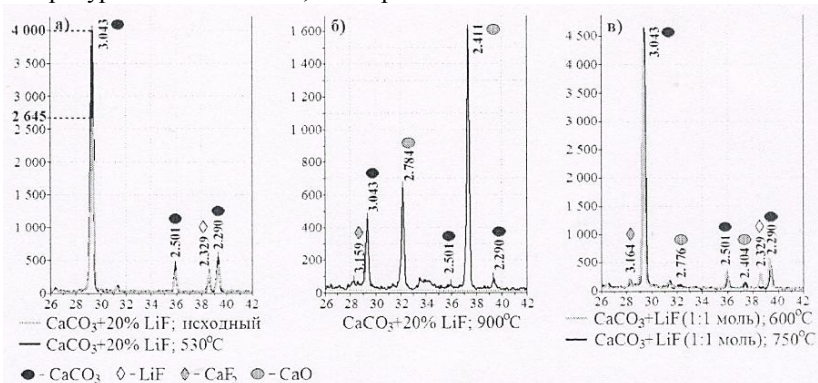


Рисунок 4– Взаимодействие CaCO₃ с LiF при нагревании

На протяжении всех экспериментов не обнаружено пиков Li₂CO₃, образование которого должно было произойти в результате обменной реакции. Поэтому проводили специальные исследования по его взаимодействию с карбонатом кальция в различных соотношениях. При соотношении компонентов CaCO₃:Li₂CO₃=2:1 моль РФА (рис. 5-а) установлено, что после обжига наблюдается снижение высоты линий карбоната лития и значительное увеличение интенсивности пиков карбоната кальция, что особенно заметно для d, A: 3,048 (с 2300 имп/сек до 3425 имп/сек). Новых максимумов, кроме CaO, не обнаружено.

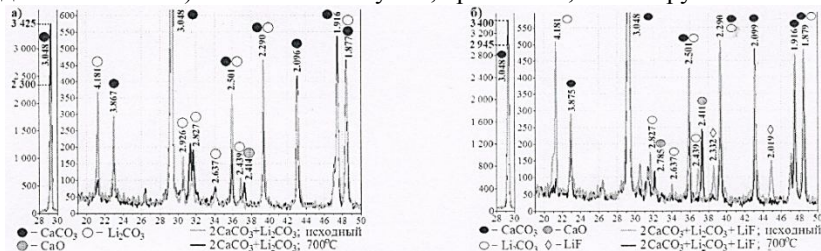
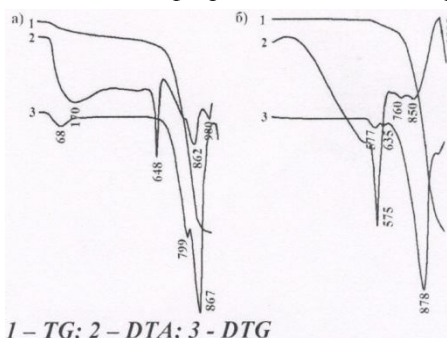


Рисунок 5– Образование твердого раствора в смеси:

а) 2CaCO₃+Li₂CO₃ (2:1 моль); б) 2CaCO₃+Li₂CO₃+LiF (2:1:1 моль)

Дифференциальный термический анализ (рис. 6) показал, что в данном температурном интервале потеря массы незначительна, что, в совокупности с результатами РФА, позволяет сделать вывод об образовании двухкомпонентного твёрдого раствора Li_2CO_3 в CaCO_3 , что объясняет отсутствие линий карбоната лития при обжиге карбоната кальция с фторидом лития.

Дополнительно в продукт обжига $2\text{CaCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ ($t_{\text{обжига}} = 700^\circ\text{C}$) был добавлен 1 моль фторида лития. Смесь подвергалась повторному обжигу. Установлено (рис. 5-б), что максимальные линии по-прежнему принадлежат карбонату кальция, а остальные пики свидетельствуют о наличии незначительного количества свободного CaO и карбоната лития. Линии фторида лития имеют крайне невысокую интенсивность,



1 – TG; 2 – DTA; 3 – DTG

Рисунок 6– Результаты термического анализа:

- а) смеси $2\text{CaCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$;
- б) смеси $2\text{CaCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiF}$

что может свидетельствовать о том, что и это соединение вошло в решётку карбоната кальция.

Для уточнения полученных результатов опыт был воспроизведен ещё раз с той лишь разницей, что карбонат и фторид лития вводились в необожжённый CaCO_3 .

Подтверждается, что линии LiF и Li_2CO_3 практически исчезли, можно сказать, что в продукте обжига остались лишь следы этих соединений. Вместе с этим интенсивность пиков карбоната

кальция увеличилась. Новых соединений нет. Потеря массы до начала декарбонизации (до 700°C) незначительна, т.е. происходит образование трёхкомпонентного твёрдого раствора $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{LiF}$.

Исследованы взаимодействия в системе $2\text{CaCO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - 0,5\text{CaF}_2$ (2:1:0,5 моль) в температурном интервале $950 - 1100^\circ\text{C}$ и установлено, что после удаления CO_2 при разложении карбонатов изменяются кислотно-основные соотношения и протекает реакция $\text{Li}_2\text{O} + \text{CaF}_2 \rightarrow 2\text{LiF} + \text{CaO}$. Вместе с этим экспериментально определено, что диссоциация Li_2CO_3 проходит медленно, что способствует сохранению двух легкоплавких соединений (карбоната и фторида лития) в этом температурном интервале.

Была определена плотность трёхкомпонентного твёрдого раствора: она составила 3300 кг/м^3 , для сравнения плотность кальцита равна 2710 кг/м^3 . Таким образом, происходит существенное уплотнение решётки карбоната кальция, вследствие внедрения в неё дополнительных ионов лития и фтора, что подтверждает образование твёрдого раствора.

Для описания структуры полученного твёрдого раствора в системе $\text{CaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-LiF}$ за основу была взята структура кальцита CaCO_3 (рис. 7-а). Если бы литий создавал свою плоскость и располагался как магний в доломите $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (рис. 7-б), то на рентгенограммах были бы видны дополнительные отражения. Поскольку их нет, можно полагать, что литий находится в плоскости кальция, замещая его либо внедряясь между атомами (рис. 7-в).

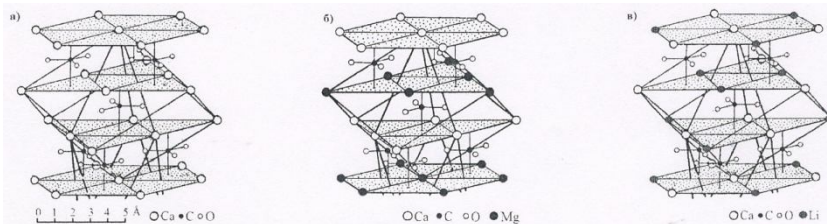


Рисунок 7– Структура: а) кальцита CaCO_3 ; б) доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; в) твёрдого раствора $2\text{CaCO}_3\cdot\text{Li}_2\text{CO}_3\cdot\text{LiF}$

Обобщая все полученные данные, процесс низкотемпературного синтеза портландцементного клинкера можно представить так (рис. 8): изменения в сырьевой смеси начинаются при температуре около 150°C . К 450°C часть фторида лития вступает в обменную реакцию с карбонатом кальция. Выделяющийся Li_2CO_3 образует с CaCO_3 твёрдый раствор $2\text{CaCO}_3\cdot\text{Li}_2\text{CO}_3$ (карбонатную матрицу), который способен включать в свой состав не вступивший во взаимодействие LiF . Таким образом, образуется трёхкомпонентный твёрдый раствор, при плавлении которого (570°C) активизируется кремнезём, инициируется его взаимодействие с CaCO_3 и образование спуррита $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaCO}_3$ к 750°C . Количество $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaCO}_3$ увеличивается до температуры 850°C и достигает около 50% от массы обжигаемого материала. Выше 850°C спуррит разлагается с выделением высокорекционноспособных оксида кальция и белита. Выделение CO_2 из карбонатных фаз изменяет кислотно-основные соотношения в системе и протекает реакция, в результате которой вновь образуется фторид лития. Диссоциация Li_2CO_3 проходит медленно, поэтому сохраняются два легкоплавких компонента

(LiF и Li₂CO₃), в расплаве которых высокоактивные CaO и C₂S совместно с фторидом кальция образуют алитовые фазы: C₃Si C₁₁S₄·CaF₂. Активное усвоение оксида кальция и максимальная скорость образования трехкальциевого силиката наблюдается в интервале температур 1000-1050°C и к 1100°C клинкерообразование завершается. Формирование алюминатной фазы заканчивается фторсодержащим алюминатом C₁₁A₇·CaF₂.

Необходимо отметить, что отличительной особенностью низкотемпературных клинкеров, синтезированных при 1100°C постепенным обжигом с добавкой в сырьевую смесь 2% LiF (что соответствует 2,18% F⁻), является то, что фтор слабо возгоняется и практически весь связан в клинкере. По данным спектрального анализа, количество фтора составило 1,91%.

Гидравлическая активность (табл. 1) синтезированного LiF-содержащего клинкера оказалась значительно ниже, чем у заводского портландцемента на протяжении всего интервала твердения, главным образом, в результате образования менее активной фторсодержащей алитовой фазы состава C₁₁S₄O₁₉·CaF₂, определяющей активность в целом.

Апробировано несколько вариантов повышения гидравлической активности клинкера, например, был применён метод кратковременного низкотемпературного легирования (КНЛ) [6]. Клинкер, полученный обжигом сырьевой смеси с фторидом лития (2%) при температуре 1100°C, активизировали методом КНЛ при 1000°C, 1060°C, в течение 10 минут 2-мя % добавки пыли с последнего поля электрофильтра. Подтверждается положительное действие метода КНЛ, которое заключается в том, что при легировании пылью формируется большее количество трёхкальциевого силиката за счёт разложения обладающего низкой гидравлической активностью Ca₁₁Si₄O₁₉·CaF₂. Также происходит

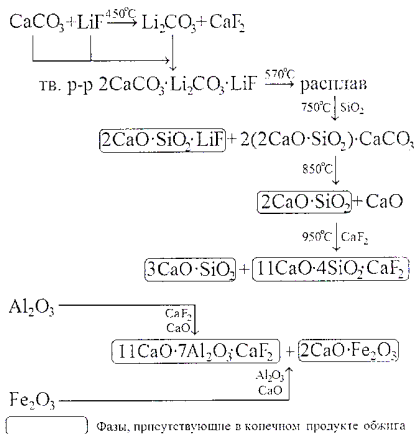


Рисунок 8— Последовательность образования трёхкальциевого силиката наблюдается в низкотемпературного клинкера (3,0% LiF)

дополнительное связывание свободного оксида кальция. В оптимальном варианте метод КНЛ повышает активность клинкера более чем в 1,5 раза (в сравнении с нелегированным) и доводит до 70-80%-ой активности заводского цемента.

Таблица 1 –Активность клинкеров

Состав и режим обжига	Удельная поверхность, м ² /кг	В/Ц	Предел прочности образцов при сжатии, (МПа) в возрасте (сут)		
			2	7	28
Клинкер (3 % LiF; t _{обж} =1100°C)	312	0,28	10,8	22,6	41,3
Клинкер (3 % LiF; t _{обж} =1100°C; t _{лег} =1060°C)	342	0,28	18,1	38,1	64,4
Заводской цемент	328	0,28	26,2	45,1	76,6
Заводской цемент (испытания по ГОСТ)	328	0,26	28,7	36,8	50,1
Коэффициент пересчета от стандартных к малым образцам			1,095	0,815	0,654

Низкая температура обжига с ограниченным количеством расплава, обуславливает синтез клинкера в виде слабоспечённой, рыхлой, мелкозернистой массы, что делает невозможным применение вращающихся печей. Поэтому промышленное производство целесообразно осуществлять в печи кипящего слоя по технологии, предложенной японскими исследователями [7], причём в этом случае можно получать клинкер при резком обжиге. Такой режим обжига позволяет получить клинкер, идентичный по минералогическому составу низкотемпературному, синтезированному постепенным нагревом шлама, содержащего 2% LiF[8]. Положительным при этом является тот факт, что часть фтора при резком обжиге возгоняется, его количество в продуктах обжига в зависимости от времени выдержки находится в пределах 30-50% от первоначального количества. Т.е. долю возгона фтора можно уловить и вернуть в процесс обжига, что сделает способ получения клинкера экономически более выгодным, а продукт обжига будет обладать повышенной активностью из-за потери части F".

Следует отметить, что полученный как при резком, так и при постепенном обжиге низкотемпературный клинкер обладает большей пористостью и более высокой размалываемостью по сравнению с обычным заводским клинкером, что позволит сэкономить до 30-40% электроэнергии при помоле цемента.

В заключении следует отметить, что низкотемпературное формирование клинкера обусловлено образованием расплава при температуре 570°C, в состав которого входят карбонат и фторид лития. В этом расплаве начинаются процессы синтеза клинкерных минералов, а стадия твердофазных процессов практически отсутствует. А при наличии в сырьевой смеси 2% фторида лития в процессе клинкерообразования практически отсутствует стадия твердофазовых реакций.

Список литературы:

1. Никифоров Ю.В., Сватовская М.Б., Цинципер М.С., Милованов Ю.А. Интенсификация процессов спекания клинкера // Цемент. 1983. №8. С. 5-6.
2. Волконский Б.В., Коугия М.В., Жмодикова М.С. Влияние фторсодержащих минерализаторов на процесс клинкерообразования // Цемент. 1971. №9. С. 13-15.
3. Лугинина И.Г. Механизм действия минерализаторов и клинкерообразования цементной сырьевой смеси: Курс лекций. М., 1978. 74с.
4. Блонская В.М., Лопатникова Л.Я., Панкратов В.Л. Влияние минерализаторов на процесс клинкерообразования во вращающейся печи // Цемент. 1969. № 8. С. 8-9.
5. Лугинина И.Г., Воробьев А.В., Орлова Г.В. Влияние условий введения фторида кальция в сырьевую смесь на активность цемента // Цемент. 1979. № 10. С. 15-17.
6. Барбаныгрэ В.Д., Головизнина Т.Е. Получение быстротвердеющего низкоосновного клинкера кратковременным высокотемпературным легированием // Цемент и его применение. 1999. № 5/6. С. 23-26.
7. Хасимото И., Ватанабе Т. Обжиг клинкера в псевдоожиженном слое – новая технология // Цемент и его применение. 1999. № 4. С. 10-18.
8. Барбаныгрэ В.Д. Особенности образования цементных минералов в неравновесных условиях и в присутствии примесных элементов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2001. №1. С. 21-28.

ЭФФЕКТИВНАЯ ПЛОТНАЯ ШАРОВАЯ ЗАГРУЗКА И ЛИФТЕРНО-ЖЕЛОБЧАТАЯ БРОНЕФУТЕРОВКА ТРУБНОЙ МЕЛЬНИЦЫ

**Барбанягрэ В.Д., д-р техн. наук, проф.,
Матвеев А.Ф., канд.техн.наук, проф.,
Смаль Д.В., канд.техн.наук, ст.преп.,
Москвичев Д.С.,науч. сотр.**

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

Элементарный акт одновременного воздействия шаров на размалываемый материал[1,4] в трубной мельнице осуществляется в виде импульса ударного сжатия (ИУС), который количественно выражается соотношением: $ИУС = \frac{m_{м.т.}}{m_{орм.}} = \frac{\gamma_{м.т.} \cdot V_{м.т.}}{\rho_{орм.} \cdot V_{орм.}}$ $\left[\frac{кг}{кг} \right]$, где:

$m_{м.т.}$ – масса мелющих тел, кг;

$m_{орм.}$ – масса одновременно размалываемого материала, $кг/м^3$;

$\gamma_{м.т.}$ – плотность мелющих тел, $кг/м^3$;

$\rho_{орм.}$ – насыпная масса размалываемого материала, $кг/м^3$;

$V_{м.т.}, V_{орм.}$ – доля общего объема загрузки, занимаемая мелющими телами и размалываемым материалом соответственно.

Применительно к $1 м^3$ шаровой загрузки 1-ой камеры мельницы:

$$ИУС_{ст} = \frac{7860 \cdot 0,59}{1550 \cdot 0,41} = \frac{4637}{635} = 7,3 \left[\frac{кг}{кг} \right] - \text{стандартная шаровая загрузка};$$

Таким образом, ИУС шаровой загрузки промышленных мельниц составляет 7~кг/кг мелющих тел на один кг размалываемого материала. Такова энергетика этого агрегата. Анализ соотношения показывает, что единственный способ увеличения импульса сжатия – это уменьшение знаменателя, т.е. количества одновременно размалываемого материала, занимающего объем пустот в шаровой загрузке за счет более плотной упаковки шаров.

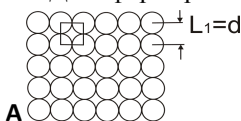
Представленные в табл. 1 результаты показывают принципиальную возможность повышения степени измельчения цемента путем повышения величины ИУС шаровой загрузки, что потребовало реализации принципа плотной укладки шаров.

Таблица 1–Зависимость удельной поверхности от отношения массы мелющих тел ($m_{м.т.}$) к массе размалываемого материала (m_M)

Измеряемая величина	Размерность	Отношение ($m_{м.т.} / m_M$)		
		23,6	33	78,6
Удельная поверхность	$м^2/кг$	320	415	560

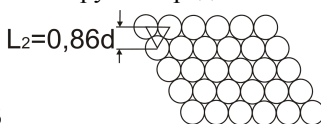
Рисунок 1 демонстрирует принцип плотной укладки шаров одного размера: путем смещения соседних рядов на один радиус шара, так что соединенные центры трех соседних шаров образуют равносторонний треугольник, высота которого и составляет расстояние между рядами. Объем шаров в такой упаковке составляет 74%, пустот – 26%, что в 1,85 раз меньше, чем в рыхлой упаковке. Однако шаровая загрузка трубных мельниц с долей пустот, равной 0,41-0,42, далека от плотной и находится ближе к рыхлой упаковке.

Для формирования плотной загрузки предлагается двухшаровая



А

Объем шаров-52%
 Объем пустот-48%
 А – максимально
 рыхлая упаковка



Б

Объем шаров-74%
 Объем пустот-26%
 Б– плотнейшая упаковка

Рисунок 1 – Упаковка шаров одного диаметра
 упаковка из основного и более мелкого, вписанного в пустоты между основными шарами. Возможные варианты двухшаровых плотных упаковок приведены в табл. 2, для которых импульс ударного сжатия в 2 раза выше, чем у стандартной заводской загрузки.

Таблица 2–Двухшаровые плотные упаковки

Виды шаров	Варианты пар шаров плотной упаковки				
	1	2	3	4	5
Диаметр основного шара (d), мм	100	80	70	50	40
Диаметр вписанного в пустоту шара, мм	$70^1; 40^2;$ 20^3	$60^1; 33^2$	$50^1; 30^2$	$40^1; 20^2$	$30^1; 17^2$

- 1-кубическая пустота (образуется восьмью соседними шарами);
- 2-октаэдрическая пустота (образуется шестью соседними шарами);
- 3-тетраэдрическая пустота (образуется четырьмя соседними шарами).

$$ИУС_{пл} = \frac{7860 \cdot 0,74}{1550 \cdot 0,26} = \frac{5816}{403} = 14,43 \left[\frac{кг}{кг} \right],$$

Эффективность загрузки мельющих тел на основе плотной упаковки шаров апробирована в лабораторных условиях на двухкамерной мельнице ГИПРОЦЕМЕНТА 0,5×0,56 м при стандартной величине мельющей загрузки 55 кг.

Проведены помолы 6 кг клинкера при стандартной загрузке (Ø70 мм – 11 кг; Ø60 мм – 11 кг; Ø50 мм – 16 кг; Ø40 мм – 17 кг) средневзвешенный шар 53 мм и при двухшаровой плотной упаковке (Ø40 мм – 38 кг; Ø17 мм – 17 кг) средневзвешенный шар 33 мм.

Сравнение двух рассматриваемых режимов помола клинкера показывает, что плотная упаковка шаров размалывает клинкер значительно эффективнее, чем стандартная загрузка: при одинаковой конечной степени измельчения ($R_{008}=8-10\%$; $S=320-330 \text{ м}^2/\text{кг}$) продолжительность помола составляет 25 и 40 мин соответственно; различие достигает 37%. Аналогичный помол 10 кг клинкера показал еще более высокую эффективность плотной упаковки шаров: время помола до 10% остатка на сите 008 при этом составило на стандартной загрузке 50 мин; на плотной упаковке – 30 мин ($\Delta\tau=40\%$).

Полученные результаты позволили оценить размалываемость клинкера и производительность мельницы.

Размалываемость характеризуется удельной производительностью $[b] \left[\frac{\text{Т/ч}}{\text{кВт}} \right]$ или индексом измельчаемости $\mathcal{E}_{\text{инд.}} \left[\frac{\text{кВт}\cdot\text{ч}}{\text{Т}} \right]$ [2,3];

Удельная производительность по методике ГИПРОЦЕМЕНТа равна: $b = \frac{1,28 \cdot \gamma_{\text{н.кл.}}}{t_{10}}; \mathcal{E}_{\text{инд.}} = \frac{0,77 \cdot t_{10}}{\gamma_{\text{н.кл.}}}$;

где $\gamma_{\text{н.кл.}}$ – насыпная масса клинкера ($\text{т}/\text{м}^3$); t_{10} – время помола до достижения 10%-го остатка на сите 008 (мин);

Помол фракции клинкера (5-2,5 мм) в количестве 10 кг показал следующие результаты:

$$b_{\text{ст.}} = \frac{1,28 \cdot 1,55}{50} = 0,04 \frac{\text{Т/ч}}{\text{кВт}}; \mathcal{E}_{\text{инд.}}^{\text{ст.}} = \frac{0,77 \cdot 50}{1,55} = 24,8 \frac{\text{кВт}\cdot\text{ч}}{\text{Т}};$$

для плотной шаровой загрузки:

$$b_{\text{пл.}} = \frac{1,28 \cdot 1,55}{30} = 0,066 \frac{\text{Т/ч}}{\text{кВт}}; \mathcal{E}_{\text{инд.}}^{\text{пл.}} = \frac{0,77 \cdot 30}{1,55} = 14,9 \frac{\text{кВт}\cdot\text{ч}}{\text{Т}}.$$

Размалываемость клинкера при плотной загрузке шаров в 1,66 раз выше, чем при стандартной загрузке:

$$\frac{b_{\text{пл.}}}{b_{\text{ст.}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{инд.}}^{\text{ст.}}}{\mathcal{E}_{\text{инд.}}^{\text{пл.}}} = \frac{0,066}{0,040} = \frac{24,8}{14,9} = 1,66.$$

Полученные величины размалываемости клинкера позволяют рассчитать производительность заводской мельницы.

Производительность мельницы 3,2×15 м на стандартной шаровой загрузке:

$$G = \frac{12,5 \cdot D^{2,5} \cdot L \cdot \psi \cdot \varphi \cdot (0,9 - \varphi) \cdot \gamma_{\text{м.м.}}}{7,6 \cdot \mathcal{E}_{\text{инд.}} \cdot (d_{80\Gamma}^{-0,5} - d_{80\text{H}}^{-0,5}) \cdot K_{\theta} \cdot K_{\text{кр}} \cdot K_c \cdot K_D}, \text{ Т/ч};$$

G – производительность мельницы, т/ч; D – диаметр мельницы, м; L – длина мельницы, м; Ψ – относительная скорость вращения мельницы, $\Psi=0,0236 \cdot n_p \cdot 42,3^{0,5}$; n – число оборотов мельницы, об/мин; ϕ – степень заполнения мельницы мелющими телами; $\gamma_{м.т.}$ – средневзвешенная насыпная плотность мелющих тел (т/м^3); $\Theta_{инд.}$ – индекс измельчаемости, кВт·ч/т; $d_{80н}$, $d_{80г}$ – размер зерна 80% прохода начального и конечного продукта соответственно, мкм; K_d , $K_{кр}$, K_c , K_D – коэффициенты, зависящие от дисперсности материала исходной крупности, схемы измельчения, диаметра мельницы.

Производительность мельницы 3,2×15 м на стандартной шаровой загрузке:

$$G_{ст.} = \frac{12,5 \cdot 11,1 \cdot 14,5 \cdot 0,7 \cdot 0,30 \cdot 0,6 \cdot 4,6}{7,6 \cdot 24,8 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{17}} - \frac{1}{\sqrt{13 \cdot 10^3}}\right) \cdot 1,08 \cdot 1,06 \cdot 1,15 \cdot 1,1} = \frac{1162,4}{21,5} = 54 \text{ т/ч};$$

производительность мельницы 3,2×15 м на плотной шаровой загрузке:

$$G_{пл.} = \frac{12,5 \cdot 11,1 \cdot 14,5 \cdot 0,7 \cdot 0,233 \cdot 0,667 \cdot 5,9}{7,6 \cdot 14,9 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{17}} - \frac{1}{\sqrt{13 \cdot 10^3}}\right) \cdot 1,08 \cdot 1,06 \cdot 1,15 \cdot 1,1} = \frac{1287}{14,74} = 87,9 \text{ т/ч}.$$

Расчеты подтверждают результаты лабораторных испытаний: при равной начальной и конечной дисперсности размалываемого клинкера производительность мельницы 3,2×15 м на плотной шаровой загрузке в 1,60 раза выше, чем на стандартной загрузке.

Общая характеристика плотной шаровой загрузки в сравнении с обычной заводской приведена в табл. 4, из которой видно, что объем плотной шаровой загрузки 1-ой камеры при одинаковой массе шаров (38 т) на 1,76 м³ меньше, чем у стандартной (заводской).

Таблица 4–Сравнительная характеристика шаровой загрузки цементной мельницы 2,4×13 м

Вид загрузки	Масса 1-го шаров, т/м ³	Объем шаровой загрузки, м ³	Объем шаров в загрузке, м ³	Объем пустот в загрузке, м ³
Предлагаемая плотная	5,90	6,44	4,83	1,61
Обычная заводская	4,64	8,20	4,83	3,37

Общий объем пустот в плотной загрузке в 2 раза меньше, чем у заводской и в 2 раза меньше и масса одновременно размалываемого материала. Но производительность мельницы не уменьшается, а как показали расчеты, возрастает в результате более высокой энергетики – (величина ИУС). При этом материал легче размалывается и быстрее продвигается по длине мельницы.

Промышленные испытания на мельнице 2,4×13 м, приведенные в табл.5, свидетельствуют, что плотная упаковка в сравнении с заводской, обеспечивает более тонкий помол цемента и более высокую его гидравлическую активность.

Таблица 5—Влияние плотности шаровой загрузки на физико-механические свойства цемента 2,4×13 м

Вид шаровой загрузки при помолу цемента	Плотность шаровой загрузки, т/м ³	Тонкость помола		Предел прочности, МПа			
		Прошло через сито 008, %	Удельная поверхность, м ² /кг	на изгиб в возрасте, сут.		на сжатие в возрасте, сут.	
				3	7	3	7
Заводская	4,63	90,4–91,5	283–296, ср. 290	3,5	5,0	18,8	28,7
Плотнейшая экспериментальная	6,10	97,3–97,6	325 – 454 ср. 380	4,1	6,0	24,8	39,1

При равной дисперсности материала производительность мельницы выше на 25%, что, однако значительно меньше полученных расчетом величин.

Основной причиной расхождения результатов является классификация шаров из-за сортирующей бронифутеровки во второй камере мельницы, которая разрушает плотную упаковку шаров и преимущество плотной упаковки теряется.

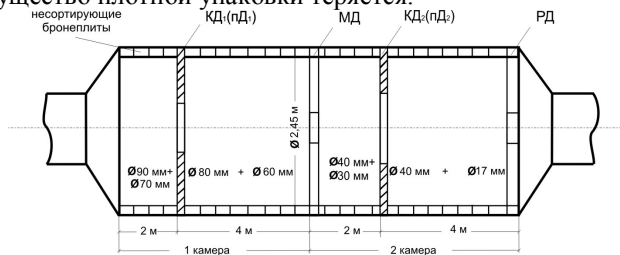


Рисунок 2 – Внутренняя оснастка мельницы 2,6×13 м

Для сохранения плотной упаковки шаров по всей длине мельницы предлагается установка в 1-ой и 2-ой камерах мельницы двух кольцевых диафрагм (КД₁ и КД₂), назначение которых – препятствовать перемещению шаров вдоль оси мельницы и их перемешиванию. В пределах предлагаемых 4-х участков мельницы будет действовать индивидуальная пара основного и вписанного шара, согласно предлагаемым схемам на рис. 2. Кольцевые диафрагмы можно заменить на пружковые перегородки, изготовление и монтаж которых гораздо

проще, а живое сечение достаточно велико, чтобы не ухудшить аспирацию мельницы.

Классификация шаров происходит не только по оси мельницы, но и по сечению: в результате различной силы трения крупные шары отрываюся раньше, чем мелкие шары и располагаются ближе к оси мельницы, а мелкие шары оказываются на периферии у поверхности корпуса мельницы.

Предлагаемая лифтерно-желобчатая бронепутеровка, фрагмент, который приведен на рис. 3, за счет соответствия диаметров желоба и крупного шара увеличивает силу трения крупных шаров, их отрыв от корпуса мельницы происходит одновременно с мелкими шарами и классификации шаров не происходит. Желобчатая бронепутеровка в определенной степени препятствует классификации шаров и вдоль оси мельницы, так что установки кольцевых диафрагм может не потребоваться.

Если в представительных, достаточно длительных промышленных испытаниях при помоле в потоке, а не порционно, подтвердятся результаты лабораторных

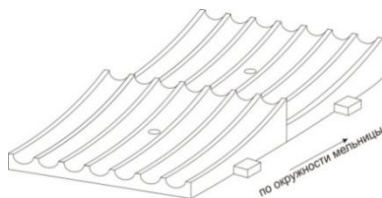


Рисунок 3 – Лифтерно-желобчатые бронеплиты

опытов, предлагаемая новация может стать альтернативой перевода мельниц с открытого цикла помола на замкнутый с существенной экономией капитальных и эксплуатационных затрат.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-41-08029/14 р_офи_м.

Список литературы:

1. Крыхтин Г.С., Кузнецов Л.Н. Интенсификация работы мельниц. Новосибирск: Изд-во «Наука», 1993. 218с.
2. Пирожский В.З. Цементные мельницы // Технологическая оптимизация. Спб, 1999. С. 54-60.
3. Контроль цементного производства / Л.В.Белов, А.К. Беляев, А.М. Богин[и др.] / под ред. А.Ф. Семендяева. Ленинград: Изд-во Стройиздат, 1974. изд. 3-е доп. и перераб. 304с.
4. Богданов В.С. Методика расчета мощности, потребляемой мельницами с поперечно-продольным движением загрузки // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2001. №1. С. 104-111.

КОМПОЗИЦИОННАЯ МНОГОСЛОЙНАЯ ФУТЕРОВКА НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА И ОПТИМИЗАЦИЯ ЕЕ СТРУКТУРЫ

**Бастрыгина С.В., канд.техн.наук,
Белогурова О.А., канд. техн. наук,
Щербина Н.Ф., инженер**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН*

Цель работы заключалась в разработке и оптимизации структуры эффективных многослойных футеровок из монофункциональных материалов для высокотемпературных агрегатов.

Футеровка состояла из 3 основных слоев: огнеупорного, конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного.

В качестве шлакоустойчивого, термостойкого слоя использовался форстеритовый огнеупор, изготовленный из магнезиальносиликатного сырья Мурманской области (оливиниты Хабозера). Состав форстеритового огнеупора: наполнитель – сырой или обожженный магнезиальный силикат; вяжущее – тонкомолотый мелкозернистый магнезит, обожженный при низкой температуре; ускорители твердения – гидратные соли серной и соляной кислот $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Физико-технические свойства: плотность 2400 кг/м^3 , прочность 25 МПа, термостойкость более 30 теплосмен (1300°C – воздух). Использование модифицирующих добавок (карбид кремния и отход производства ферросилиция; углерод и антиоксидант; шпинель) позволило повысить термостойкость огнеупора до 58 теплосмен.

При создании муллитографитового, муллитокордиеритового и муллитокордиеритового огнеупора на основе кианитовой руды Кейвского месторождения были исследованы составы с активным оксидом магния, алюминиевой пудрой, отходом производства ферросилиция и карбидом кремния. Образцы были отпрессованы на лигносульфонатной связке. Химический состав кианитовой руды, мас. %: Al_2O_3 – 40.94; SiO_2 – 53, K_2O – 1.31, CaO – 1.57, TiO_2 – 1.16, Fe_2O_3 – 0.58, C – 2.33. Гранулометрический состав, мас. %: 32 (фр. 2.5-1 мм), 12 (фр. 1-0.4 мм), 5 (0.4-0.315 мм), 10 (фр. 0.315-0.16 мм), 14 (фр. 0.16-0.063), 27 (менее 0.063 мм). На рентгенограммах руды присутствуют линии кианита и кварца.

При получении муллитографитового огнеупора в присутствии углерода происходит восстановление диоксида кремния,

присутствующего как в качестве примеси в руде, так и выделившегося в процессе муллитизации. Введение оксида магния, полученного из обожженного при 800°C гидроксида, в шихту на основе брикета из руды и активной формы оксида алюминия дополнительно приводит к синтезу кордиеритовой матрицы. Важное место в процессах формирования структуры муллитокордиеритового и муллитокордиеритового огнеупоров принадлежит модифицирующим добавкам, например, SiC. Эффект обусловлен более высоким значением теплопроводности, более низким значением коэффициента термического расширения и отсутствием анизотропии по сравнению с муллитом, что создает предпосылки к уменьшению температурного градиента и напряжений внутри изделия при нагреве и охлаждении. Эффективность структурирующего воздействия карбида кремния увеличивается при совместном введении с отходом производства ферросилиция, основной составляющей которого является кремний. Он способствует образованию в поровом пространстве SiC в результате реакционного спекания при взаимодействии с монооксидом углерода. Образующийся активный карбид кремния благоприятствует усадке изделий, а экзотермический эффект реакции способствует дополнительной активации процесса.

Показатель термостойкости полученных огнеупоров (1300°C–вода), теплотемны: муллитокордиеритовый – 29; муллитокордиеритовый – 54; муллитокордиеритовый – 51.

Для разработки конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного слоев использовали керамовермикулит и жаростойкий вермикулитобетон различной плотности. Для получения керамовермикулита в качестве наполнителя использовали вспученный вермикулит ОАО «Ковдорслюда» фракции 1.2-2.0 мм, связующего – огнеупорную глину Боровичско-Любытинской группы месторождений, добавки, улучшающей спекание – нефелиновый концентрат ОАО «Апатит». Введение в состав шихты нефелина значительно увеличивает прочность образцов при сжатии при температуре обжига 1200°C относительно образцов без добавок. Добавление в этот состав 15 мас.% угля позволяет снизить температуру обжига на 100°C и увеличить предел прочности при сжатии. Наличие в нефелине щелочных агентов позволило синтезировать в полученных образцах высокотемпературные фазы кордиерит, муллит, кварц, энстатит, шпинель ($MgAl_2O_4$), кристобалит. Для снижения стоимости керамовермикулита и повышения его температуроустойчивости магнийсодержащие компоненты шихты заменяли на природные серпентиниты с высоким

содержанием оксидов магния. Для этого использовали промышленно освоенные халиловские серпентинит и магнезит, а также сунгулит хабозерского месторождения, в качестве местных техногенных материалов – печенгские серпентинитовые отходы. При замене в керамической массе магниевых реактивов на серпентинит предел прочности при сжатии увеличился с 2.2 МПа до 5.3 МПа без увеличения значений усадки и при некотором увеличении плотности. Образцы с добавкой нефелина или серпентинита и угля имеют самую низкую теплопроводность – 0.135 Вт/(мК). Применение добавок позволило увеличить предел прочности при сжатии образцов относительно образцов без добавок практически в два раза, снизить теплопроводность и плотность в интервале температур 1000-1100°С.

Для разработки жаростойкого вермикулитобетона с улучшенными свойствами использовали химическую пластифицирующую добавку Glenium® и регидратированный при высокой температуре вермикулит, что позволило уменьшить усадочные деформации вермикулитобетона, доведя их до нормируемого значения не более 1.5% и увеличить остаточную прочность после нагрева до 800°С в среднем на 50% по сравнению с исходным составом.

Испытания футеровки проводили на экспериментальной установке, которая представляет собой высоконагревательную печь с вертикальной загрузкой, на выходное отверстие которой последовательно укладываются слои футеровки (огнеупорный, конструкционно-теплоизоляционный и теплоизоляционный). Каждый слой состоит из нескольких частей, которые соединяются между собой огнеупорной смесью. На поверхностях и в середине слоев футеровки устанавливаются термодары, позволяющие фиксировать изменения температуры. В связи с естественно возрастающими потоками возможных теплопотерь с боковой поверхности футеровки, экспериментально подбирались вид и толщина теплоизоляционных материалов, в качестве которых использовались муллитокремнеземистый войлок марки МКРВ-200 и высокоэффективные волокнистые одеяла фирмы ITM – FIBERMAX®. При фиксированной температуре горячей поверхности футеровки 1300°С и температуре окружающей среды 25°С систему доводили до стационарного состояния. Конструкция футеровки отработывалась в предварительных экспериментах с целью получения требуемых нормами температур на «холодной» стороне не более 45-60°С.

В таблице приведены компоновки многослойной футеровки, а на рисунке – зависимости температур на поверхности футеровки от вида применяемых материалов. Результаты исследований показывают, что большое влияние на наружную температуру оказывает выбор огнеупорного материала. Так использование форстеритового огнеупора позволяет «погасить» температуру между слоями на 500°С, в отличие от муллитокордиеритового, «гасящего» только на 200°С. Как показывают результаты исследований материалы, используемые в футеровке 1, обеспечивают температуру на наружной стороне в пределах 28°С.

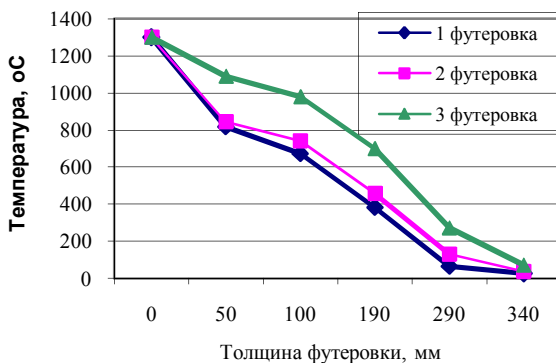


Рисунок – Зависимость теплоизолирующей способности футеровки от вида применяемых материалов

Таким образом, разработаны многослойные футеровки, состоящие из огнеупорного, конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного слоев (с учетом их оптимальной последовательности расположения), обеспечивающие требуемую температуру на «холодной» поверхности (не более 45-60°С) при фиксированной температуре работы высоконагревательного оборудования (1300°С).

Таблица – Компоновка многослойной футеровки и температура на наружной поверхности

	Наименование слоя				
	огнеупорный I	огнеупорный II	конструкционно-теплоизоляционный		теплоизоляционный
1 футеровка					
материал	форстеритовый огнеупор	муллитокарбид-кремниевый огнеупор	керамо-вермикулит	конструкционно-теплоизоляционный жаростойкий вермикулитобетон	теплоизоляционный жаростойкий вермикулитобетон
толщина, м	0.05	0.05	0.09	0.1	0.05
2 футеровка					
материал	форстеритовый огнеупор	муллито-кордиеритовый огнеупор	керамо-вермикулит	конструкционно-теплоизоляционный жаростойкий вермикулитобетон	теплоизоляционный жаростойкий вермикулитобетон
толщина, м	0.05	0.05	0.09	0.1	0.05
3 футеровка					
материал	муллито-кордиеритовый огнеупор	муллито-графитовый огнеупор	керамо-вермикулит	конструкционно-теплоизоляционный жаростойкий вермикулитобетон	теплоизоляционный жаростойкий вермикулитобетон
толщина, м	0.05	0.05	0.09	0.1	0.05

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Борисов И.Н., д-р техн. наук, проф.,

Ильина И.А., аспирант,

Бондаренко Н.И., аспирант,

Бондаренко Д.О., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Защитно-декоративные покрытия на стеновых строительных материалах существенно повышают архитектурно-художественные достоинства зданий и сооружений. Силикатный кирпич в настоящее время остаётся одним из востребованных стеновых строительных материалов и его выпуск в РФ из года в год неуклонно возрастает. С целью повышения его конкурентоспособности отечественная промышленность выпускает окрашенный в массу силикатный кирпич. Проводились работы в области плазмохимической модификации лицевой поверхности с целью получения глазурного покрытия стеновых строительных материалов автоклавного твердения. Однако эффективных технологий глазурования силикатного кирпича с высокими эстетико-потребительскими свойствами до сих пор не разработано. Это связано с отсутствием прямых экспериментальных сведений о продвижении границ и степени дегидратации гидросиликатов и кинетики образования и накопления стеклофазы в поверхностном слое стеновых строительных материалов при плазменном плавлении их лицевой поверхности. В последнее время интерес к плазменным технологиям неуклонно возрастает.

Применение низкотемпературной плазмы для плазмохимической модификации строительных материалов наиболее эффективно в следующих случаях [1,2]:

- равновесие реакций смещено в сторону высоких температур;
- скорость химических реакций резко возрастает с повышением температуры;
- используется широкодоступное и малоценное по составу сырьё.

Вышеизложенное позволяет заключить о важности и первостепенности исследования температурно-временного поля, выбранного нами объекта, в частности силикатного кирпича. Это позволит в дальнейшем решить ряд поставленных в работе задач.

С целью исследования температурно-временного поля при плазмохимической модификации из силикатного кирпича стандартного размера выпиливались алмазной пилой кубики размером 30×30×30 мм. В кубиках засверливались несквозные отверстия, в которые вставлялись термопары ППР-1.

Кубики устанавливали на расстоянии 10, 12 и 15 мм от среза плазменной горелки электродугового плазмотрона «Мультиплаз-2500». После зажигания дуги измеряли температуру по толщине образца, а температуру поверхности – оптическим пирометром. Время обработки образцов изменяли от 1 до 6 с. Расстояние от среза плазменной горелки составляло 15 мм.

Для исследования брали 5 партий образцов: силикатный кирпич; силикатный кирпич, пропитанный 100% натриевым жидким стеклом; силикатный кирпич, пропитанный 20% водным раствором жидкого стекла; силикатный кирпич, пропитанный 40% водным раствором жидкого стекла; силикатный кирпич, обработанный 60% водным раствором жидкого стекла. Результаты исследований представлены на рис. 1.

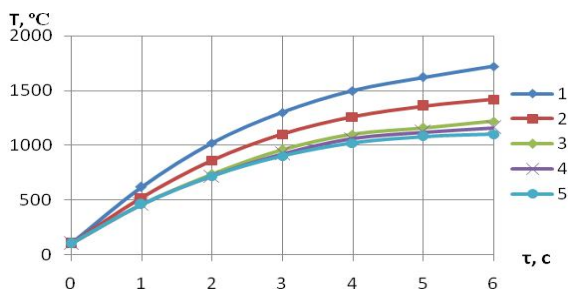


Рисунок 1 – Распределение температур на расстоянии 2 мм от лицевой поверхности во времени при плазменной модификации силикатного кирпича: 1 – без пропитки; 2 – пропитанный 20% водным раствором жидкого стекла; 3 – пропитанный 40% водным раствором жидкого стекла; 4 – пропитанный 60% водным раствором жидкого стекла; 5 – пропитанный 100% жидким стеклом

Как видно из рис. 1, силикатный кирпич, пропитанный 40% и 60% водным раствором жидкого стекла и 100% жидким стеклом существенно замедляют процессы нагрева поверхностного слоя

силикатного кирпича. В связи с этим, с позиций экономической целесообразности, в дальнейшем исследовали силикатный кирпич с модифицированной 40% водным раствором жидким стеклом лицевой поверхностью.

Жидкое стекло нами выбрано в качестве модификатора лицевой поверхности силикатного кирпича на основе анализа исследований член-корреспондента РАН проф. Федосова С.В., проф. Акуловой М.В. и ряда других учёных. Так, жидкое стекло повышает термостойкость бетонов и пенобетонов, позволяет получить жаростойкую штукатурку повышенной прочности [3,4,5,6].

Защитно-декоративные покрытия полученные путём локальной высокотемпературной обработки обладают повышенными эстетико-потребительскими и эксплуатационными свойствами [7,8,9].

В связи с вышеизложенным, нами выдвинуто предположение, что жидкое стекло можно эффективно использовать для модификации поверхности силикатного кирпича, где зёрна гидросиликатов кальция будут обволакиваться плёнкой жидкого стекла, замедлять процессы нагрева при плазменной обработке, минимизировать термоудар и процессы дегидратации гидросиликатов.

Нами в дальнейшем исследовалась кинетика нагрева стеновых строительных материалов автоклавного твердения, пропитанных 40% водным раствором жидкого стекла при различных технологических параметрах плазменного оплавления. Нами исследована зависимость интенсивности нагрева поверхностного слоя от расстояния до среза плазменной горелки при температуре плазменного факела 5000°K. Расстояние от среза плазменной горелки меняли от 8 мм до 15 мм. Результаты исследований представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, с уменьшением расстояния от среза плазменной горелки до лицевой поверхности силикатного кирпича интенсивность нагрева существенно возрастает.

В дальнейшем исследовали влияние интенсивности нагрева на кинетику образования и накопления стеклофазы в силикатном кирпиче при плазменной обработке. С этой целью стационарно в лаборатории устанавливали образец силикатного кирпича размером 30×30×30 мм и на стенде с постоянной и заранее заданной скоростью обрабатывали лицевую поверхность плазменным факелом. Оптимальной для лабораторных исследований была принята скорость 5 мм/с. Специальная компьютерная программа устанавливала не только заданную скорость, но и траекторию обработки.

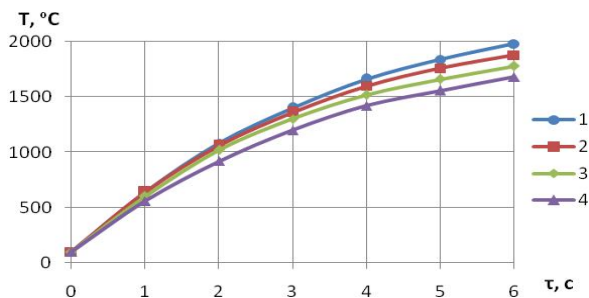


Рисунок2 – Распределение температур на расстоянии 2 мм от лицевой поверхности обработанного 40% водным раствором жидкого стекла силикатного кирпича: 1 – расстояние от среза плазменной горелки до лицевой поверхности – 8 мм; 2 – 10 мм; 3 – 12 мм; 4 – 15 мм

После плазменной обработки послойно на алмазном круге сошлифовывали глазурный слой по 100 мкм и количественным рентгенофазовым анализом определяли количество стеклофазы в образце. Результаты исследований представлены на рис. 3.

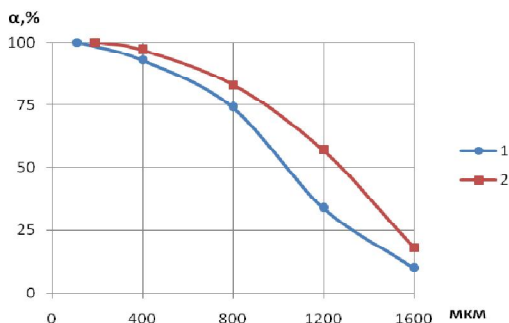


Рисунок3 – Распределение стеклофазы в поверхностном слое силикатного кирпича: 1 – силикатный кирпич; 2 – силикатный кирпич с пропиткой 40% водным раствором жидкого стекла

Как видно из рис. 3, в модифицированном 40% водным раствором жидкого стекла силикатном кирпиче более интенсивно накапливается стеклофаза. Это объясняется образованием легкоплавких эвтектик с участием Na_2O . Оксид натрия в жидком стекле способствует

образованию силикатного расплава при более низких температурах, что обеспечивает энергосбережение при плазменной обработке и получение конкурентоспособной продукции.

Список литературы:

1. Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 302 с.
2. Полок Л.С. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1975. 433 с.
3. Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т.Е., Ахмадулина Ю.С., Пыдохин В.А., Базанов А.В. Свойства цементных композитов на механоактивированном растворе силиката натрия // ВЕСТНИК МГСУ. Иваново: МГСУ, 2012. №1. С. 57-62.
4. Залеская И.М. Исследование структуры и фазового состава жаростойкого бетона на жидком стекле: дис. канд. техн. наук / И.М. Залеская; Научно-исследовательский институт бетона и железобетона. М. 1966, 168 с.
5. Акулова М.В., Ветошкин А.А., Емелин В.Ю. Разработка состава пенобетона повышенной термостойкости // Информационная среда вуза: материалы XVIII Международной научно-технической конференции/ Ивановский государственный архитектурно-строительный университет. Иваново, 2011. С. 189-192.
6. Акулова М.В., Потемкина О.В., Емелин В.Ю., Коллеров А.Н. Влияние жидкого стекла на термостойкость цементных композитов // Приволжский научный журнал. Н.Новгород: ННГАСУ, 2013. №1. С. 17-21.
7. Бессмертный В.С., Бондаренко Н.И., Лесовик В.С. Способ получения защитно-декоративных покрытий на изделиях из стеновой керамики/Патент RU 2498965 Б.И. 8., 2013 г.
8. Пучка О.В., Минько Н.И., Степанова М.Н., Наумова Я.Г. Разработка композиционного теплоизоляционного стеклокомпозита с защитно-декоративным покрытием по лицевой поверхности // Керамика и огнеупоры. 2010. С.181-185.
9. Бессмертный В.С., Бондаренко Н.И., Стадничук В.И., Вдовина С.Ю. Получение защитно-декоративных покрытий на изделиях из бетона методом плазменного напыления // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. №2. С. 121-123.

МОДИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

**Богданов А.Н., аспирант,
Абдрахманова Л.А., д-р техн. наук, проф.,
Хозин В.Г., д-р техн. наук, проф.,**

*Казанский государственный архитектурно-строительный
университет*

Основным технологическим методом производства грубой керамики остается способ пластического формования. Главным недостатком применения метода пластического формования остается достаточно сложный этап сушки сырца. На этапе сушки, вследствие неравномерности удаления влаги из наружных и внутренних слоев материала, сырец испытывает значительные внутренние напряжения, приводящие к трещинообразованию и сушильным деформациям, вплоть до разрушения сырца. Таким образом, сушка является важным и ответственным этапом в технологии керамического производства методом пластического формования, от которого напрямую зависит качество керамических изделий.

Вследствие особенностей технологии применения в керамическом производстве метода пластического формования требуется качественное глинистое сырье, обладающее достаточной пластичностью, и хорошими сушильными свойствами. Запасы подобного сырья постепенно истощаются, и керамическим заводам приходится использовать для выпуска изделий малопластичные, высокочувствительные к сушке суглинки, требующие модификации. Для подобной модификации обычно применяется более пластичные глины.

Исправить ситуацию с низкокачественным исходным сырьем, несколько помогает предварительное вылеживание глинистого сырья в конусах, и формование изделий из вакууммированных глинистых масс. Однако этого в ряде случаев оказывается недостаточным для выпуска качественных изделий. Причиной образования «половняка» обычно являются ошибки при сушке сырца. При формовании в фильере пресса глиняный брусразрезается на две половины, которые затем в мундштуке объединяются в единый брус, для последующей нарезки на отдельные изделия.

Улучшив пластические свойства глинистой массы, возможно получение более качественного реза и граней полуфабриката, а

улучшение сушильных свойств оптимизации сушки сырца, что в результате позволит значительно улучшить внешний вид изделий после обжига.

Для решения проблем сушки можно идти двумя основными путями: это в первую очередь модификация глинистого сырья, или разработкой новых конструкций сушилок, изменением режимов и условий сушки.

Для модификации глинистого сырья для улучшения его пластических и сушильных свойств возможно использование различных полифункциональных добавок.

Хороших результатов удалось добиться модификацией глинистого сырья супер и гиперпластификаторами, широко используемыми в бетонной промышленности. Результаты исследования изменения реологических свойств глинистой шихты и механических свойств керамического черепка проведены на основе глин Ключищенского месторождения Республики Татарстан, где в качестве отощителя вводился кварцевый песок в количестве 15%, а в качестве модификаторов-пластификаторов: суперпластификатор первого поколения лигносульфонат технический (ЛСТ) и гиперпластификаторы последнего поколения на основе поликарбоксилатов французского производителя Arkema и итальянского производителя Movecrete. Для сравнения выбраны образцы на основе Ключищенской глины, модифицированной высокопластичной глиной Салмановского месторождения.

Образцы для испытаний изготовлены в виде балочек размером 26x17x60мм с применением лабораторного экструдера без вакууммирования.

Минеральный и химический состав глин приведены в таблице 1 и 2. (верхняя строка глина Салмановского месторождения, нижняя – Ключищенского). Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Общий вид черепка после обжига (рис. 1).

Из таблицы 3 видно, что применение пластификаторов в микродозах позволило улучшить пластические свойства глинистой массы, в особенности, в отощенных глинах. Причем, все основные показатели черепка удалось приблизить к черепку, полученному из шихты, в состав которой включена высокопластичная Салмановская глина с числом пластичности 25,5.

Таблица 1 – Химический состав сырья

Химический состав сухого вещества, %													
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ	ППП	Сумма
40,77	0,61	11,45	3,14	0,91	0,06	17,37	1,56	0,38	2,15	0,19	1,39	19,79	99,77
79,20	0,37	7,03	3,07	0,21	0,05	1,12	1,17	0,77	1,65	0,11	<0.05	4,86	100,16

Таблица 2 – Минеральный состав сырья

Минеральный состав, содержание, % масс										
монтмориллонит	смешанослойный минерал	слоида	хлорит+ каолинит	кварц	кальцит	Полевой шпат	ароганит	доломит	гипс	
-	27	12	12	14±3	26±4	4±1	3±1	-	2±1	
36	-	2	3	55±3	-	3±1	-	1		

Таблица 3 – Результаты испытаний

Состав шихты	Число пластичн ости	Плотность сырца, кг/м ³	Усадка, %	Плотность черепка, кг/м ³	Прочность на сжатие, МПа
100% глина	14	1999	10,8	1803	15,9
80% глина Ключищенская + 20% глина Салмановская	18	2085	10,5	1802	26,9
100% глина + 0,01% Arkema	15	2003	8,6	1809	16,4
100% глина + 0,01% Gipso	16	2039	10,2	1837	24,5
100% глина + 0,01% ЛСТ	13	2052	9,4	1835	23,9
85% глина + 15% песок	6	2018	9,8	1819	10,9
85% глина + 15% песок + 0,01% Arkema	15	2020	8,1	1821	19,0
85% глина + 15% песок + 0,01% Gipso	16	2058	8,5	1855	26,3
85% глина + 15% песок + 0,01% ЛСТ	13	2033	7,1	1843	19,2

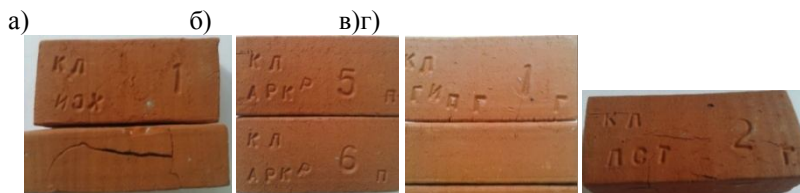


Рисунок 1– Общий вид образцов из глины Ключищенского месторождения

- а) Ключищенская глина 100%; б) 85% Ключищенская глина + 15% песок + 0,01% Arkema; в) 85% Ключищенская глина + 15% песок + 0,01% Gipro; г) 85% Ключищенская глина + 15% песок + 0,01% ЛСТ

Пластичность отощенной шихты восстанавливалась практически до значений исходного сырья. К особенностям модифицированных образцов, как видно на рис 1., можно отнести отсутствие сушильных трещин и более качественная поверхность, что является следствием улучшения реологических, формовочных и сушильных свойств модифицированной глинистой шихты.

Конечным результатом введения в глинистую шихту пластификаторов стало улучшение механических свойств обожженного черепка за счет снижения дефектообразования при формовке и сушке изделий. Очевидно, этот эффект связан с особенностью воздействия пластификаторов на основе ПАВ, приводящий к снижению поверхностных сил взаимодействия на границе раздела фаз, и позволяющий создать оптимальную низкодефектную структуру на микроуровне.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МАТРИЦУ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Будник О.А., канд. техн. наук, доц.
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Будник А.Ф., канд. техн. наук, доц.
Сумский государственный университет

Берладир К.В., аспирант
*Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»*

Руденко П.В., ассистент
Сумский государственный университет

Современная техника выдвигает новые и более высокие требования к физико-механическим свойствам полимерных композиционных материалов (ПКМ), в связи с чем актуальным является исследование влияния различных факторов на структуру и свойства разрабатываемых композитов. Поставленная задача может быть решена методами структурной модификации полимерной матрицы ПКМ.

Среди методов модифицирования наиболее доступными простым методом является метод модифицирования за счет механохимических и термомеханических процессов при подготовке матрицы композита.

В общем, вопросу исследования механизмов влияния механической активации на структуру и свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ), посвящено неоправданно мало работ. Среди них можно выделить комплексные исследования, проведенные А.Ф. Будником и Г.А. Сиренко с группой сотрудников [1-3], а также другими исследователями (Охлопкова А.А., Машков Ю.К. и др.) [4-6].

Поэтому целью проведенных исследований явилась разработка научно-обоснованных основ влияния процесса предварительной механохимической активации матрицы ПТФЭ на ее надмолекулярное строение и эксплуатационные свойства. Объектом исследований являлся ПТФЭ торговой марки Ф-4-ПН (ГОСТ 10007-80).

Образцы композитов получали свободным спеканием таблетированных заготовок навоздухе при $365 \pm 5^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева–охлаждения $40^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Изучение надмолекулярной структуры активированного порошка ПТФЭ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

Методика исследования свойств композита включала определение плотности ρ (кг/м³), прочности при разрыве σ_p (МПа), относительного удлинения ϵ (%) и интенсивности изнашивания $I \cdot 10^{-6}$ (мм³/Н·м).

Испытания на прочность и относительное удлинение при разрыве проводили на кольцевых образцах диаметрами $\phi 50 \times \phi 40$ и высотой 10ммс помощью жестких полудисков (ГОСТ 11262-80) наразрывной установке Р-1(ГОСТ 4651-82) при скорости движения ползуна 0,25см/мин. Плотность (ρ) образцов определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69).

Исследование интенсивности изнашивания проводили на серийной машине трения СМТ-1 по схеме «частичная вставка-вал» и на машине трения УТМ-1 по схеме «диск-палец» для контрольного сравнения.

Обработку экспериментальных данных осуществляли методами математической статистики и математического планирования эксперимента.

Предварительную механическую активацию ПТФЭ матрицы проводили на экспериментальном смесителе, изготовленном на базе мельнице МРП-2 с частотой вращения рабочих органов, которая варьировалась в пределах от 5000 до 14000 мин⁻¹. Общее время активации составляло 3, 5 и 8 мин. (с посменным режимом работы мельницы через 1 минуту).

Экспериментальные режимы механической активации ПТФЭ матрицы представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Режимы механической активации ПТФЭ матрицы

№ п/п	Экспериментальный режим активации	
	Частота оборотов рабочих органов мельницы, мин ⁻¹	Время активации, мин.
1	-	-
2	5000	3
3	7000	
4	9000	
5	14000	3
6	5000	5

7	7000	
8	9000	
9	14000	
10	5000	8
11	7000	
12	9000	
13	14000	

Определено, что оптимальным по достигаемому результату является режим механической активации матрицы ПТФЭ с числом оборотов рабочих органов измельчителя $n=9000 \text{ мин}^{-1}$ на протяжении 5 минут. Структура ПТФЭ в зависимости от режима активации представлена на рис. 1.

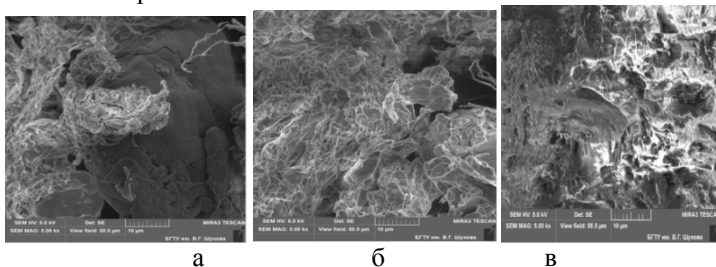


Рисунок 1 – Структура ПТФЭ в зависимости от режима активации:
а) $n=5000 \text{ мин}^{-1}$; б) $n=7000 \text{ мин}^{-1}$; в) $n=9000 \text{ мин}^{-1}$, $\tau=5 \text{ мин}$

Из анализа представленных микрофотографий следует, что надмолекулярная структура ПТФЭ при механической активации претерпевает существенные изменения – из ламелярной неупорядоченной в структуру с высшей упорядоченностью вплоть до сферолитной. Полимер с такой структурой имеет более высокую износостойкость.

Во время мехактивации происходят следующие основные физико-химические процессы: излучение электромагнитных волн, выделение теплоты, эмиссия электронов, реализация упругих и пластических деформаций, медленная релаксация деформаций и избыточных напряжений. Это приводит к сохранению веществом полимера избыточной энергии, изменению термодинамических характеристик вещества, повышению его реакционной способности.

На этапе экспериментальных исследований изучено влияние активации на механические и триботехнические свойства ПТФЭ.

Результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты исследований

№ п/п	Технология получения	ρ , г/см ³	σ_b , МПа	δ , %	I , 10 ⁻⁶ , мм ³ /Н·м
1	неактивированный	2,269	9,5	96	11,33
2	$\tau=3$ мин, $n=5000$ мин ⁻¹	2,208	10,2	240	10,8
3	$\tau=3$ мин, $n=7000$ мин ⁻¹	2,199	10,7	270	9,7
4	$\tau=3$ мин, $n=9000$ мин ⁻¹	2,203	19,6	290	8,9
5	$\tau=3$ мин, $n=14000$ мин ⁻¹	2,209	17,0	305	11,0
6	$\tau=5$ мин, $n=5000$ мин ⁻¹	2,211	21,6	416	9,3
7	$\tau=5$ мин, $n=7000$ мин ⁻¹	2,205	23,5	423	8,2
8	$\tau=5$ мин, $n=9000$ мин ⁻¹	2,214	24,8	415	6,1
9	$\tau=5$ мин, $n=14000$ мин ⁻¹	2,160	16,3	198	6,9
10	$\tau=8$ мин, $n=5000$ мин ⁻¹	2,175	17,3	280	8,0
11	$\tau=8$ мин, $n=7000$ мин ⁻¹	2,211	18,2	358	7,17
12	$\tau=8$ мин, $n=9000$ мин ⁻¹	2,213	18,0	340	7,2
13	$\tau=8$ мин, $n=14000$ мин ⁻¹	2,119	17,9	320	7,8

Влияние внешних сил на ненаполненный ПТФЭ приводит к повышению параметров его деформационно-прочностных характеристик (прочности при разрыве в 2,6 раза, относительного удлинения при разрыве в 4,3 раза) при сохранении высоких триботехнических показателей. Это, очевидно, связано с уменьшением степени кристалличности, образованием новых реакционных центров и

увеличением поверхностной энергии отдельных фрагментов макромолекул в результате действия упругих и пластических деформаций.

Наилучшие показатели имеет активированный ПТФЭ при $n=9000$ мин⁻¹ на протяжении 5 минут: прочность при разрыве $\sigma_p = 24,8$ МПа, относительное удлинение $\delta = 415$ %, интенсивность изнашивания $I = 6,1 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м. У неактивированного ПТФЭ $\sigma_p = 9,5$ МПа, $\delta = 96$ %, $I = 11,33 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м.

Список литературы:

1. Будник А.Ф. Разработка абразивостойкого трехкомпонентного композитного материала на основе политетрафторэтилена: дис. канд. техн. наук : 05.16.06, 05.02.04 : защищена 12.07.1993 : утв. 28.09.1993 / Будник Анатолий Федорович. Киев, 1993. 132 с.
2. Будник О.А. Физико-химические и технологические аспекты подготовки углеволокнистого наполнителя для композита на основе политетрафторэтилена // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 2. С. 116-122.
3. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. Киев: Техника, 1985. 195 с.
4. Машков Ю.К., Калистратова Л.Ф., Овчар З.Н. Структура и износостойкость модифицированного политетрафторэтилена. Омск: Изд-во ОмГТУ, 1998. 144 с.
5. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. М.: Машиностроение, 2005. 240 с.
6. Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Попов С.Н., Слепцова С.А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена // Журнал Российского химического общества Д.И. Менделеева. 2008. № 3. С. 147-152.

ОБОСНОВАНИЕ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Будник О.А., канд. техн. наук, доц.

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

Будник А.Ф., канд. техн. наук, доц.,

Руденко П.В., ассистент

Сумский государственный университет

Берладир К.В., аспирант

*Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»*

Переработка и использование вторичного ПТФЭ сырья (ВС) возможно рециклингом технологических отходов и амортизованных изделий, что позволяет вернуть в сферу потребления определенную часть материала без значительных энергетических и материальных затрат.

Проведенные исследования [1] показали, что для успешного рециклинга вторичного ПТФЭ необходимо его измельчение до определенных размеров (моды) фракций, эффективное совмещение с первичным ПТФЭ и получение заготовок методами порошковой металлургии [2].

Обоснованный выбор параметров технологического режима такого способа получения ПТФЭ композитов (ПКМ) в настоящее время отсутствует.

Поэтому целью проведенных исследований явилось создание научно-обоснованных основ переработки вторичного ПТФЭ сырья и эффективное использование его в качестве наполнителя ПТФЭ композитов триботехнического назначения. Для реализации этой цели необходимо было выбрать эффективное измельчающее оборудование и обосновать режимы его работы; найти зависимость свойств получаемого композита от размеров (моды) фракций вторичного наполнителя (из вторичного фторполимерного сырья); определить его «пороговую» концентрацию, соответствующую максимуму физико-механических свойств создаваемого ПТФЭ композита.

Объектами исследований являлись ПТФЭ торговой марки Ф-4-ПН (ГОСТ 10007) и вторичное ПТФЭ сырье из отходов композита CFFC (ТУ У 22.2 – 05408289 – 011:2012).

Образцы композитов получали свободным спеканием таблетированных заготовок.

Изучение надмолекулярной структуры наполненных систем проводили в растровом электронном микроскопе РЭММА-102.

Рентгендифракционные исследования структуры материала выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07.

Термографические исследования образцов композитов на основе ПТФЭ проводили на дериватографе Q-1500 в режиме линейного нагрева на воздухе со скоростью 5-10 К/мин.

Обработку экспериментальных данных осуществляли методами математической статистики, оптимизацию составов – с применением методов математического планирования эксперимента.

Для измельчения вторичного ПТФЭ сырья использовалась подовая дробилка МРП-1М с числом оборотов рабочих органов 7000 мин^{-1} . В ходе проведенных исследований определялась зависимость размеров фракции измельченного продукта от технологических режимов работы измельчителя.

Определено, что оптимальным по энергозатратам и достигаемому результату является режим получения наполнителя (измельчения ВС) с числом оборотов рабочих органов измельчителя $n=7000 \text{ мин}^{-1}$ на протяжении 15 минут. Размер моды фракции ВС при этом – 175 мкм. Структура наполнителя и степень измельчения вторичного фторполимерного сырья в зависимости от числа оборотов измельчителя представлена на рисунке 1.

Из анализа представленных микрофотографий следует, что элементы наполнителя, полученные при первом режиме измельчения (а), имеют довольно крупные однотипные размеры и форму; при втором (б) – размеры в 2 раза меньше и форма частиц развитая, способствующая адгезии полимера с наполнителем. Кроме того, имеется значительное количество разрушенного углеволокна (УВ), которое может выступать самостоятельным наполнителем и армировать матрицу. Распределение и структура вторичного наполнителя на фрагменте (в) еще более совершенны с точки зрения адгезионной активности наполнителя, но получение наполнителя таких размеров очень энергозатратно.

Физико-механические свойства ПТФЭ композита с наполнителем из фрагмента (б) всего лишь на 10% ниже, чем у серийного композита. Однако износные (триботехнические) характеристики существенно (на 25%) ниже, чем у композита с первичным наполнителем.

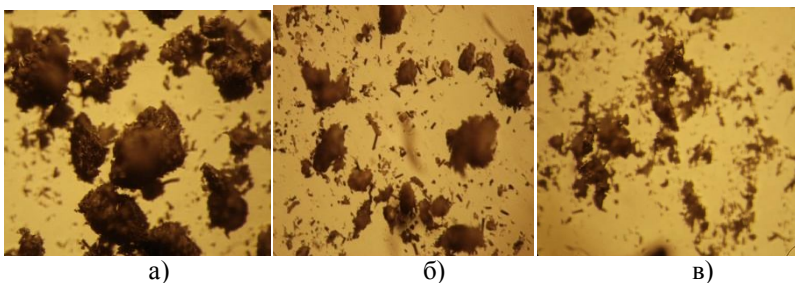


Рисунок 1 – Структура наполнителя в зависимости от степени измельчения вторичного фторполимерного сырья на протяжении 15 минут при числе оборотов: а) $n=5000 \text{ мин}^{-1}$; б) $n=7000 \text{ мин}^{-1}$; в) $n=9000 \text{ мин}^{-1} (\times 100)$

Для повышения эксплуатационных свойств создаваемых на основе ПТФЭ композитов с наполнителем из ВС, опираясь на опыт предыдущих исследований [3], проведены исследования двостадийной схемы получения ПТФЭ композита. На первой стадии технологического процесса готовилась «маточная смесь» с соотношением ПТФЭ:ВС = 1:1, которая подвергалась интенсивной механической активации в мельнице МРП-1М при числе оборотов 7000 мин^{-1} на протяжении 5 мин. Полученный наполнитель вводился в рецептурное количество ПТФЭ.

Анализируя полученные результаты отметим, что оптимальным является наполнение 25% ВС в составе ПТФЭ композита. Предел прочности при растяжении материала при этом $\sigma_p=20,0 \text{ МПа}$, относительное удлинение $\delta=140\%$, интенсивность изнашивания $I=11 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$, что достаточно близко к показателям свойств композита с первичным наполнителем в виде углеродного волокна (УВ) CFFC (ТУ У 22.2 – 05408289 – 011:2012) ($\sigma_p=22,5 \text{ МПа}$, $\delta=200\%$, $I=5 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$).

Активированную полимерную матрицу использовали для получения ПКМ триботехнического назначения в композитах Ф4ВС25 (ПТФЭ – 80 мас.%, ВС – 25 мас.%).

После смешения активированного ПТФЭ и активированного наполнителя из ВС [4,5] из полученных композиций были изготовлены образцы в виде втулок ($\varnothing 45 \times \varnothing 35 \times 50 \text{ мм}$) по стандартной технологии получения ПКМ. Из втулок изготавливали образцы согласно ГОСТ 12015 и ГОСТ 12019 для определения физико-механических свойств полученного ПКМ.

Электронно-микроскопические исследования ВС и полученных композиций на основе ПТФЭ и ВС проводили на электронном микроскопе РЭММА-102.

Из электронных фотографий следует, что морфология поверхности частиц ВС представляет собой рыхлую шероховатую поверхность. Поверхностная разветвленность поверхности частицы ВС положительно влияет на взаимодействие ВС с матрицей ПТФЭ при получении ПКМ, усиливая адгезионную связь ПТФЭ – ВС и повышая механические и триботехнические свойства композита [6].

Наполнитель из ВС способствует изменению надмолекулярной структуры ПТФЭ в процессе кристаллизации. Зарегистрирована трансформация ламелярной структуры исходного ПТФЭ в сферолитную. Отмечается также разворачивание фибрилл в местах контакта с наполнителем из-за локальной диффузии не только сегментов макромолекул, но и их агрегатов.

Результаты рентгеноструктурного анализа материалов показывают, что параметры элементарной ячейки исследованных материалов практически не изменяются с ростом концентрации наполнителя из ВС, а максимальное значение размеров кристаллитов и параметров ячейки наблюдается для 25% наполнения ПТФЭ наполнителем из ВС. Степень кристалличности (α) при этом 0,575 (у ненаполненного ПТФЭ – 0,540).

Таким образом, введение ВС наполнителя со структурноактивной поверхностью, на которой происходят процессы кристаллизации аморфной фазы ПТФЭ, вызывает рост концентрации кристаллитов и, соответственно, степени кристалличности. Эти процессы способствуют повышению прочностных и износных характеристик композита ПТФЭ-ВС.

В работе исследованы термодинамические характеристики разработанных композитов методами ДСК. Определено, что уменьшение значения энтропии ПКМ с ростом содержания вторичного наполнителя связано с переходом большего числа макромолекул в граничные слои, в которых их подвижность и степень ориентации уменьшается, что способствует кристаллизации, а также формированием более упорядоченной структуры композита при введении в ПТФЭ наполнителя из ВС и повышением физико-механических характеристик.

Установлено, что введение ВС в ПТФЭ существенно повышает его износостойкость. При введении 1...2% наполнителя ВС износостойкость ПКМ изменяется незначительно, а при 5% ВС она возрастает в 12 раз по сравнению с исходным полимером. ПКМ, содержащий 10...15% ВС,

имеет износостойкость, в 30...60 раз большую, а содержащий 20...25% ВС в 80...90 раз большую, чем исходный полимер.

Список литературы:

1. Будник А.Ф., Колесников С.И., Калиниченко В.А. Использование вторичных композиционных материалов для получения новых полимерных композитов // ШМежотраслевое совещание по проблеме «Использование отходов производства и потребления полимерных материалов в народном хозяйстве». Харьков, 1988. С. 16.
2. Будник А.Ф., Будник О.А. Технологические процессы подготовки наполнителя и композиции в производстве композиционных материалов на основе политетрафторэтилена // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2007. № ¾(27). С. 9-13.
3. Будник О.А. Физико-химические и технологические аспекты подготовки углеволокнистого наполнителя для композита на основе политетрафторэтилена // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 2. С. 116-122.
4. Пархомчук Ж.В., Руденко П.В. Возможность использования вторичного измельченного углепластика при формировании углефторопластового композитного материала // Матеріали VІміжнародної науково-технічної Web – конференції «Композиційні матеріали». Київ, 2012. С. 153-154.
5. Берладир К.В., Руденко П.В. Использование вальцевания в технологическом процессе измельчения вторичного углепластика // Матеріали VІміжнародної науково-технічної Web – конференції «Композиційні матеріали». Київ, 2012. С. 155-156.
6. Bahadur S., Gong D. The action of fillers in the modification of the tribological behavior of polymers // Wear. 1992. V. 158. P. 41-59.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Будник О.А., канд. техн. наук, доц.
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Говорун Т.П., канд. физ.-мат. наук, доц.
Сумский государственный университет

Берладир К.В., аспирант
*Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»*

Руденко П.В., ассистент,

Будник А.Ф., канд. техн. наук, доц.
Сумский государственный университет

Современная промышленность выпускает десятки тысяч марок наполненных полимерных композитов. Свойства термопластичных композитных материалов определяются свойствами полимерной матрицы и наполнителей, соотношением их содержания в композиции, характером распределения наполнителя в матрице, природой взаимодействия на границе раздела матрица-наполнитель. При этом именно технология получения композита позволяет приблизить его реальную структуру к теоретической, гарантируя требуемые эксплуатационные свойства [1].

Поршневые компрессоры – самые распространенные компрессоры объемного действия. В последнее время особенно востребованы компрессоры без смазки, что связано, во-первых, с ужесточением требований потребителей к чистоте подаваемого газа, а во-вторых, тем, что при сжатию многих агрессивных и взрывоопасных газов попадания в них масла вообще недопустимо.

Одним из наиболее уязвимых узлов поршневых компрессоров компримируемых технологические и технические газы являются их поршневые кольца и сальниковые уплотнения.

Первые бессмазочные контактные уплотнения в компрессорах были изготовлены из углеграфита.

Новый этап в развитии материалов для уплотнительных элементов начался с появлением политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласт-4). Этот полимер обладает высокими антифрикционными свойствами,

уникальной химической стойкостью, работает при низких и высоких температурах в любых средах.

К отрицательным свойствам фторопласта-4 относятся очень низкий коэффициент теплопроводности ($0,24 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$) и высокий коэффициент линейного расширения $((8 - 21)10^{-5} \text{ К}^{-1})$.

Введения во фторопласт-4 (Ф-4) порошкообразных и волокнистых наполнителей разной природы дало возможность получать такие материалы, у которых антифрикционные свойства остаются близкими к антифрикционным свойствам чистого Ф-4, а физико-механические свойства улучшаются, износостойкость значительно повышается.

В конце 80-х годов появилась новая группа фторполимерных самосмазывающихся материалов на основе углеродных волокон под названием Флубон. Флубон-20 превосходит по техническим показателям Ф4К20. Прочность его выше в 1,5 раза, допустимое удельное давление и противозкструзионная стойкость – в 2 раза, износостойкость – в 6...8 раз.

По разработанному в ИММС НАНБ способу получены углеродные волокна, пригодные для наполнения фторопласта-4. На их основе разработан новый композит Флувис [2]. Оптимизирован фракционный состав углеволокон, что позволило несколько улучшить характеристики Флувиса по сравнению с его предшественником Флубоном [3].

Совершенствование типа и состава наполнителей, а также высоких технологий получения современных композитных материалов на основе фторопласта-4 позволяет получать материалы с более высокими эксплуатационными свойствами, однако это связано с безусловным увеличением стоимости материала и его применение оправдано лишь в особо ответственных узлах трения компрессорного оборудования.

Особенности фторопластовой матрицы и специфические условия ее переработки в композицию, а затем и формирование композита, диктуют жесткие технологические приемы и строгую последовательность их выполнения для получения качественного композитного материала с необходимыми свойствами. Традиционная, и достаточно обоснованная, технология получения композита на основе фторопласта-4 и углеродных волокон включает подготовку компонентов композиции, их активацию и модификацию (при необходимости и возможности), совмещение рецептурного количества матрицы с наполнителем, формирование композитной заготовки из композиции (обычно методами компрессионного прессования) и ее термообработку (спекание) по определенному режиму.

При практическом применении достичь оптимальных режимов работы технологического оборудования на каждом из этапов процесса не всегда возможно в силу целого ряда как объективных, так и субъективных факторов. Выход из создавшегося положения представляется возможным максимальной интенсификацией каждого из этапов с целью перераспределения обеспечивающих функций между составляющими технологии при ограниченных возможностях (неполной достаточности) или невозможности интенсификации некоторых ее этапов.

Например, физико-механическая (и как результат физико-химическая) модификация матрицы фторопласта-4 приводит к 15-25% увеличению эксплуатационных свойств композита с углеродным волокном. Механическая активация основного наполнителя – углеродного волокна приводит к интенсивному росту его активной поверхности и активным адгезионным процессам, что, в конечном итоге, повышает прочностные и трибологические свойства углефторопластового композита на 20-40% (Патент Украины 40960). Термобарометрическая подготовка углеволокнутого наполнителя фторопластового композита позволяет повысить работоспособность уплотнительных колец компрессора 4ГМ 2,5У-2/3-250 на 25-30% и гарантировано обеспечить межремонтный пробег узлов трения.

Механическая активация компонентов фторопластовой композиции при совмещении ингредиентов с применением вальцевания и шаровой дробилки (патент Украины № 40959) позволяет получить композит, который превышает известные по прочности при разрыве на 15%, а износостойкости на 30%.

Формование заготовки из фторопластовой композиции с углеродным волокном осложнено межчастичным трением компонентов композиции и трением прессовки о стенки пресс-формы при прессовании. В результате этого в отпрессованной композитной заготовке наблюдается значительный градиент внутренних напряжений. Введение твердой смазки в состав композиции снижает как внешний, так и межчастичный коэффициент трения при компрессионном формировании, что позволяет получить прессовку с равномерными значениями свойств по объему композитной заготовки. Такой технологический прием повышает показатели эксплуатационных свойств фторопластового композита с углеродным волокном на 8-15%.

Наиболее сильный эффект при получении из композиции прессовки, которая имеет максимальные значения конструкционных и эксплуатационных свойств, получен при термопрессовании композиции

в закрытой пресс-форме (т.к. «заневоленное» прессование). При этом наблюдается равномерность плотности и твердости по сечению заготовки и повышенное значение прочностных и износостойких свойств композита на 50 и 75% соответственно. Это техническое решение защищено патентом Украины № 41868.

Спекание заготовок из фторопластового композита после получения прессовки обычно проводится в непрерывном режиме. Такой способ термической обработки не позволяет релаксировать напряжения, которые возникли в объеме композита при динамическом формировании (прессовании). Как следствие, он имеет невысокие показатели прочности при растяжении и износостойкости. Спекание прессовки фторопластового композитного материала в режиме каскадной термической обработки с учетом времени фазовых переходов при этом, позволяет снять некомпенсированные напряжения от формирования в объеме композита, обеспечивая полное протекание структурных превращений и формирование нужного соотношения фаз фторопластовой матрицы. Характеристики прочности и износостойкости композита при этом повышаются на 25 и 50% соответственно.

Таким образом, технологический процесс получения заготовки из углефторопластового композита состоит из последовательных технологических операций, составляющие которых могут дополняться новыми операциями или, наоборот, исключаться из способа получения за ненадобностью.

Полученная математическая модель процесса формования композита и приемов производства на каждом из его этапов позволяет, используя системный подход к технологии производства, создать его высокоэффективным и экономически обоснованным по затратам.

Анализ эксплуатации компрессорного оборудования при компремировании технических и технологических газов позволяет сделать вывод об успешном применении в его уплотнительных узлах разработанных углефторопластовых композитов типа CFFC (ТУ У22.2-05408289 – 001: 2012). Износостойкость поршневых и сальниковых колец при этом повысилась на 20-25%, их прочностные характеристики на 18-22%, а влагопоглощение уменьшилось на 8-12%.

При эксплуатации уплотнительных элементов из фторопластового композита с углеволокнистым наполнителем такого типа на 3-й и 4-й ступенях аргонового компрессора 2PB-3/220 наПО «АЗОТ» г. Новомосковск срок службы увеличился в 8,5 раза по сравнению со штатными (Ф4К20) поршневыми кольцами. При замене поршневых

колец компрессоров CA1-174 и CA1-171 наПО «АЗОТ» г. Гродно на кольца углефторопластового композита существенно сократился расход алюмогеля и электроэнергии за счет уменьшения попадания масла в блок разделения воздуха и кабину отмывки газа жидким азотом, а сокращения срока остановки блока позволяет выпустить дополнительное количество аммиака.

Срок службы разработанных антифрикционных материалов на основе фторопласта-4, и углеволокнистых наполнителей значительно выше при работе компрессоров без смазки в условиях промышленного производства. Например, при рабочей среде – углекислый газ, по сравнению с материалами фирмы «ВЭФ Вюрзен» более чем в 5 раз; на азотоводородной смеси – по сравнению с Ф4К20 и капролоном – более чем в 10 раз на сальнике штока, на поршне материалы сравнения неработоспособны; на сухом азоте – по сравнению с АФГМ – в 12 раз, на сухом гелии (очищенном) по сравнению с Ф4К20 – в 3 раза и т.д.

Таким образом, при разработке и выпуске современного компрессорного оборудования необходимо применять только перспективные уплотнительные фторопластовые композитные материалы, которые бы удовлетворяли условию «качество–цена». В связи с этим актуально встает вопрос создания научно-обоснованной математической модели технологического процесса производства полимерных композитов на основе фторопласта-4 и внедрения его в производство современных композитов.

Список литературы:

1. Патент на корисну модель UA 41868, МПК (2009), C08L27/18. Опубл. 10.06.2009, Бюл. № 11, 2009 р. Спосіб одержання полімерного композитного матеріалу на основі політетрафторетилену. Будник О.А., Будник А.Ф., Руденко П.В., Бурмістр М.В., Ільніх А.А., Юскаєв В.Б., Томас А.О.
2. Шелестова В.А., Гракович П.Н., Данченко С.Г., Смирнов В.А. Новые антифрикционные материалы группы Флувис на основе модифицированных углеродных волокон // Химическое и нефтяное машиностроение. 2006. № 11. С. 39-41.
3. Способ получения антифрикционной композиции «Флубон»: А.с. 1736171 (СССР), МКИ C08j5/16; C08L27/18/ Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник (Украина). – 4741996; Заяв. 3.10.89; Опубл. 22.01.92.

ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА ЯЧЕИСТОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СТЕКЛА

**Вайсман Я.И., д-р мед.наук, проф.,
Кетов П.А., аспирант**

*Пермский национальный исследовательский
политехнический университет*

Интерес к ячеистым силикатным материалам обусловлен комплексом уникальных свойств: низкой теплопроводностью, жесткостью и относительно высокой прочностью, малым удельным весом, негорючестью, долговечностью. Несмотря на значительное количество публикаций, включая монографии, как ставших уже классическими [1,2], так и современных [3], на практике новые производства не появляются, несмотря на множество проектов.

По нашему мнению, причина сложностей при организации производства пеностекла кроется в недостатках, присущих классической порошково-сульфатной технологии. В этом случае в общем виде технологическую последовательность операций получения пеностекла можно описать кратко следующим образом: варка специального стекла, дробление стекла до размера частиц менее 80÷100 мк, дробление газообразователя – карбонатного или углеродного до аналогичного размера частиц, смешение порошков стекла и газообразователя, помещение смеси порошков в жаропрочные разборные формы, обжиг композиции при 750÷900°С, охлаждение с отжигом при 550÷650°С, извлечение полученного материала из форм, механическая обработка, упаковка.

При этом химическим процессом, лежащим в основе газовыделения, является окисление сульфат-ионом, содержащемся в стекле, углерода с образованием сульфид-иона и оксидов углерода. Очевидно, что уже в самой химической основе процесса заложены ограничения на состав стекла. Действительно, для сырья пригодны только сульфатсодержащее стекло. С практической точки зрения это означает, что проекты, предполагающие использовать дешевый несортовой стеклобой обречены на неудачу. Использование же специального стекла в качестве сырья резко повышает себестоимость готового продукта.

Другой технологической проблемой является использование для обжига порошковой шихты, которая приводит к пылению, особенно при

использовании газовых печей и повышает экологическую нагрузку на персонал и окружающую среду. Кроме того, порошковую шихту невозможно термообработать иначе как в замкнутых металлических формах, что приводит к высоким нагрузкам на изделие со стороны металлических форм и повышенной доле брака.

Указанные недостатки классической технологии пеностекла побудили нас искать пути их преодоления. В литературе и в практике производства некоторыми предприятиями гранулированного пеностекла накоплен обширный материал, указывающий на

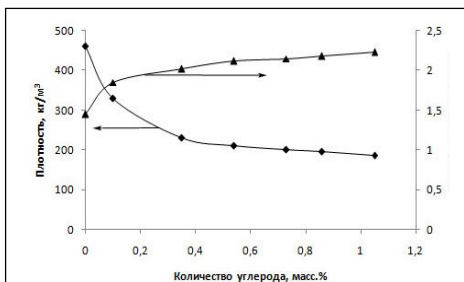


Рисунок 1 – Зависимость плотности полученного ячеистого материала ($\text{кг}/\text{м}^3$) и относительного удлинения от количества углерода в исходной композиции

возможность использования паров воды в качестве газообразователя. Данная информация не систематизирована и нуждается в дополнительных исследованиях, но можно предположить, что при температурах термопластичности стекла пары воды могут выделяться из силикатной композиции, предположительно при разрушении гидроксо-групп и силикатообразования. При таких температурах пары

воды проявляют свойства окислителя, что может быть использовано для увеличения газообразования за счет окисления углерода (рис. 1).

Проведенные нами исследования показали [4], что количества воды, которое образуется в процессе синтеза стекла из гидроксида и аморфного оксида кремния при температуре термопластичности композиции достаточно для вспенивания композиции. Кроме того, использование щелочно-силикатных вяжущих для формования сырьевых изделий с наполнителем в виде дисперсного стекла позволяет получить сырьевые заготовки в виде штучных изделий.

В результате, предложенный нами подход к технологии ячеистых силикатных материалов заключается в формировании заготовок из дисперсного стекла на щелочно-силикатном вяжущем. Заготовки могут быть получены известными и широко используемыми методами: литьем, экструзией или прессованием. Во всех этих случаях после непродолжительного, в течение часа термообработки при $90\div 95^\circ\text{C}$,

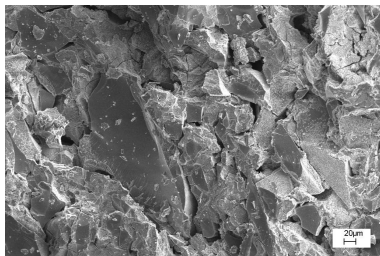


Рисунок 2 –
Электронномикроскопическая
фотография скола
композиционного материала
после отверждения

заготовки приобретали прочность до 50 МПа. В результате сырьевой материал для получения ячеистого материала представляет собой композит, в котором в матрицу из гидратированных полисиликатов помещены частицы готового стекла (рис. 2).

Термическая обработка заготовок при температуре термопластичности стекла приводит к стеклообразованию из щелочно-силикатной связки и газообразованию,

вспенивающего композицию. Дополнительной особенностью технологии является кристаллизация материала. Данные рентгенофазового анализа однозначно говорят о наличии в структуре материала кристаллических образований, которые могут быть идентифицированы, как кварц SiO_2 , алюмосиликат магния $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и алюмосиликат кальция и магния $\text{CaMg}_{0,85}\text{Al}_{0,3}\text{Si}_{1,85}\text{O}_6$.

В предложенной технологии оказалось, что источником газообразования является не стекло, а материал щелочно-силикатной связки. Таким образом, предложенная технология оказалась независимой от состава исходного стекла, а значит, появилась возможность использовать несортовой стеклобой в качестве сырья.

Другой особенностью предложенной технологии является использование в качестве сырья не порошка, а штучных изделий, которые при термообработке расширяются, не нуждаясь в формах.

Предложенные технические решения нашли отражение в виде патентов РФ [3,4,5] и опытно-промышленной технологии производства плитного ячеистого материала, производительностью 3,5 м³ готовых плит в сутки. Размер изделий составляет 800x400x180 мм при плотности 180 кг/м³. Испытания показали надежность технологической схемы и высокую рентабельность производства даже при невысокой проектной производительности. Доля затрат в общей себестоимости составляет для сырья и материалов 27%, энергозатраты 34% и трудозатраты 39%.

По результатам проведенных исследований предложен комплекс технических решений по реализации технологии плитного ячеистого стеклокристаллического материала. Производство разделено на два

этапа, которые могут быть разделены как по времени, так и по месту реализации. На первом этапе производится тяжелый полупродукт. Для этого несортной стеклобой дробится, а затем измельчается до величины менее 100 мк. Измельчение стеклобоя производится совместно с углеродом. К полученному порошку добавляется аморфный оксид кремния. Смесь порошков затворяется раствором гидроксида натрия и полученная суспензия заливается в формы. Композиция выдерживается при температуре 90°C в течение суток. Затвердевшие заготовки полупродукта извлекаются из форм. Готовый полупродукт может храниться неограниченно долго без потери свойств, а также транспортироваться в районы, приближенные к конечному потребителю.

Вторым этапом является термообработка полупродукта с получением собственно пеностеклянного материала. Для этого заготовки полупродукта поступают в конвейерную печь, где при температурах 740÷760°C происходит синтез ячеистого стеклокристаллического материала. Температурный профиль печи позволяет отжечь пеностекло при температурах 640÷540°C и далее охладить его до температуры окружающей среды. Готовые плиты подвергаются крошению.

Помимо производства блоков, по предложенной технологии могут быть получены мелкогранулированный аналог пеностекла, который пользуется особым спросом для получения легких бетонов. В этом случае сырьевые блоки можно раздробить на любом типовом оборудовании до нужной фракции и термообработать полученный гранулят. В процессе термообработки во вращающейся печи

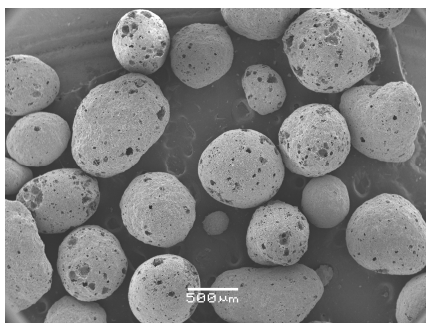


Рисунок 3 – Материал полученный предложенным способом

полученные гранулы колотой формы не только вспениваются, но и приобретают сферическую форму вследствие взаимного окатывания (рис. 3). Следует особо отметить, что получить сырьевые гранулы обычным окатыванием при размерах менее 0,5 мм весьма сложно и выход целевой фракции обычно бывает низким.

Предложенное техническое решение основано на дроблении жесткого сырца и позволяет добиться фактически 100%-ного выхода мелкой фракции, пригодной для использования как заполнителя для легких и тампонажных бетонов.

Таким образом, разработана и прошла успешные полупромышленные испытания технология ячеистого стеклокристаллического материала из несортowego стеклобоя, основанная на создании прочных промежуточных полупродуктов на основе вяжущих композиций из дисперсного стекла и высокомодульного щелочно-силикатного вяжущего с последующей термообработкой до получения пеностекла. Предложены технические решения и найдены составы для направленного изменения окислительно-восстановительного соотношения в сырьевой композиции и получения ячеистого стеклокристаллического материала с плотностью от 180 кг/м³ до 550 кг/м³, причем материал с плотностью свыше 250 кг/м³ имеет светлую окраску, что, в свою очередь, позволяет использовать неорганические пигменты для создания цветного материала.

Список литературы:

1. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск: Наука и техника, 1975. 248 с.
2. Демидович Б.К. Производство и применение пеностекла. Минск: Наука и техника, 1972. 301 с.
3. Минько Н.И., Пучка О.В., Бессмертный В.С., Семенов С.В., Крахт В.Б., Мелконян Р.Г. Пеностекло. Научные основы и технология. Воронеж: Научная книга, 2008. 168 с.
4. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов П.А. Получение вспененных материалов на основе синтезируемых силикатных стекол // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 7. С. 1016-1021.
5. Патент РФ на полезную модель № 102003, МПК С 03 С 11/00. Технологическая линия производства облицовочного теплоизоляционного материала / Н.Н. Капустинский, П.А. Кетов, Ю.А.Кетов. - Заявл. 08.10.2010. – Оpubл.10.02.2011. Бюл.№ 4. Патент РФ на изобретение № 2453510, МПК С 03 В 19/08. Способ получения пеностеклянных изделий / Н.Н. Капустинский, П.А. Кетов, Ю.А.Кетов. - Заявл. 14.10.2010. – Оpubл.20.06.2012. Бюл.№ 17.
6. Патент РФ на полезную модель № 129098, МПК С 04 В 38/00. Технологическая линия производства гранулированного пенокерамического материала / А.А. Кетов, Толмачев А.В. - Заявл. 01.11.2012. – Оpubл.20.06.2013. Бюл.№ 17.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ГЛИНОЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ

Гавшина О.В., аспирант,
Дороганов В.А., канд.техн.наук, доц.
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г.Шухова*

Актуальность исследований по получению, стабилизации и регулированию реологических и технологических свойств искусственных керамических вяжущих (ИКВ) обусловлена перспективой их применения в производстве огнеупорных материалов. Данные суспензии могут быть использованы при формовании изделий методами шликерного литья или в качестве вяжущего для производства пористых материалов [1] и огнеупорных бетонов [2].

ИКВ на основе глиноземистого сырья в работах проведенных ранее [3-4] получали из электроплавленного корунда или технического глинозема. В данной работе изучается возможность получения высокоглиноземистой суспензии на основе различных поли- и монокристаллических сырьевых материалов. В качестве сырьевых материалов для исследования использовали бой искусственно выращенных сапфиров (лейкосапфир) и α -глинозем, полученный путем обжига γ -глинозема при $T=1200^{\circ}\text{C}$.

Помол обоих суспензий осуществлялся в мельнице объемом 100 л, с корундовой футеровкой и мелющими телами в щелочной области рН методом постадийной загрузки по технологии в соответствии с методиками, приведенными в [2]. После помола суспензии стабилизировались в барабане объемом 10 л. в течение 5-7 ч. путем гравитационного перемешивания. Затем определяли основные свойства ИКВ, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1–Свойства ИКВ

Суспензия	Свойства ВКВС				
	ρ , г/см ³	C_v	W, %	R_{0063} , %	$t_{\text{ист.}}$, с
ИКВ сапфира	2,67	0,56	14,8	2,1	174
ИКВ α -глинозема	2,39	0,46	20	2,5	250

Как видно из анализа реологических зависимостей представленных на рис.1, что характер течения данных суспензии относится к тиксотропному и тиксотропно-дилатантному типу. Данные системы относятся к III типу по классификации Ю.Е. Пивинского [5] и являются амфотерными, характеризующиеся объемной концентрацией твердой фазы (C_v) в пределах 0,45 – 0,6 [4].

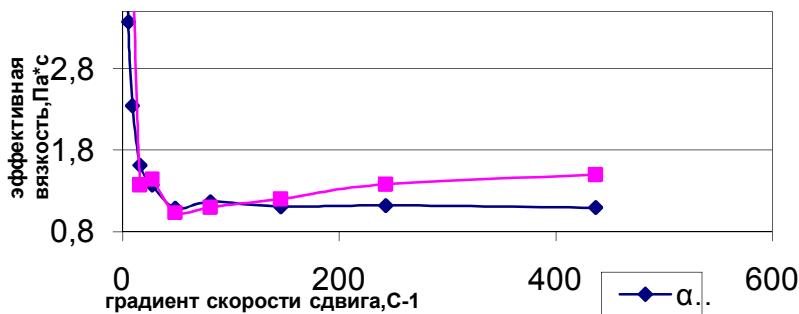


Рисунок 1 – Зависимость эффективной вязкости от градиента сдвига

Для определения основных физико-механических характеристик методом литья были сформованы образцы (кубы с ребром 30 мм). Затем они подвергались термообработке при температурах от 100 до 1300°C. После термообработки были определены основные физико-механические характеристики образцов, которые представлены на рис.2-4.

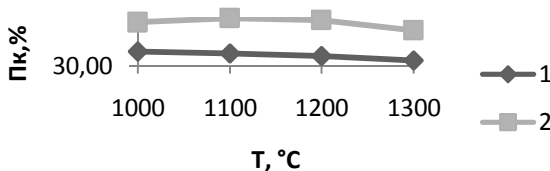


Рисунок 2– Зависимость открытой пористости от температуры обжига(1 – ИКВ сапфира; 2 – ИКВ α-глинозема)

Из графика видно, что с увеличением температуры открытая пористость уменьшается. Отливки обожженные при температурах 1000-1100°C характеризуются наибольшей пористостью 34-35% (ИКВ сапфир) и 44-46% (ИКВ α-глинозема), При повышении температуры

обжига до 1300°C открытая пористость образцов снижается на 4,5-5%. Минимальной пористостью 31,5-32% характеризуются образцы на основе ИКВ сапфира после обжига при 1300°C. Следует отметить, что пористость образцов на основе ИКВ α -глинозема на 10 % выше, чем у ИКВ сапфира во всем диапазоне изменения температур. Это следствие разности в исходной плотности суспензии, влажности и объемной концентрации твердой фазы (табл. 1). Также наблюдается существенная разница в плотности материалов, что подтверждается данными, представленными на рис. 3.

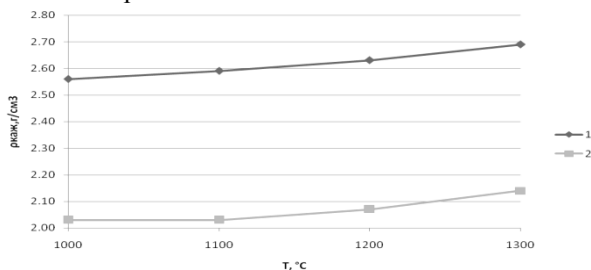


Рисунок 3 – Зависимость кажущейся плотности от температуры обжига (1 – ИКВ сапфира; 2 – ИКВ α -глинозема)

Из анализа графиков видно, что кажущаяся плотность с увеличением температуры до 1300°C в среднем повышается на 5-6 (отн.) % у обоих составов. Образцы на основе ИКВ сапфира характеризуются более высокой плотностью (2,56-2,70 г/см³) чем образцы на основе ИКВ α -глинозема (2,04-2,14 г/см³) во всем интервале изменения температуры обжига.

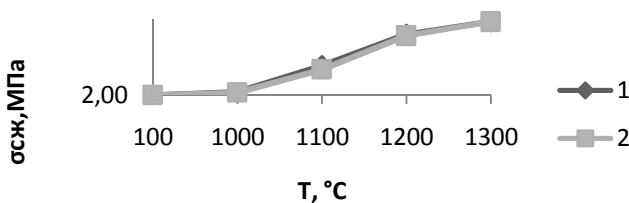


Рисунок 4 – Зависимость предела прочности при сжатии от температуры обжига (1 – ИКВ сапфира; 2 – ИКВ α -глинозема)

Анализ прочностных характеристик образцов показал (рис. 4), что предел прочности при сжатии у обоих составов практически одинаков и увеличивается более чем в 20 с повышением температуры обжига. При этом минимальное значение прочности составляет 2-2,5 МПа при 100°С, а максимальное значение достигает 46-47 МПа при 1300°С.

Таким образом, из анализа представленных данных следует, что на основе поли- и монокристаллического высокоглиноземистого сырья возможно получение искусственных керамических вяжущих, которые характеризуются высокими физико-механическими характеристиками и могут использоваться при получении огнеупорных композитов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-43-08046/14р_офи_м.

Список литературы:

1. 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.
2. Дороганов В.А., Евтушенко Е.И. Огнеупорные керамобетон. Монография. Saarbrücken: LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2011. 188 с.
3. Белецкая В.А., Шаповалова Л.Н. Силикатный материал на основе суспензии глинозема// Научно-технические достижения и проблемы в области стекла, керамических изделий и огнеупоров: сб. науч.тр.БелГТАСМ-Белгород, 1997.С. 136-140.
4. Пивинский Ю.Е. Научные исследования к оценке способа получения и свойств корундовых суспензий // Огнеупоры. 1985. № 12. С. 4-9.
5. Пивинский Ю.Е. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем. СПб: СПбГТИ (ТУ), 2001. 174 с.

РАЗРАБОТКА РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

**Гайнутдинова О.В., магистрант,
Перетокина Н.А., канд. техн. наук, доц.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

На современном этапе развития радиационного материаловедения проблема повышения качества и долговечности конструкций специального назначения (для защиты от ионизирующего излучения в атомной и радиохимической промышленности) может быть успешно решена путем создания новых видов радиационно-защитных материалов [1]. В связи с этим большой практический интерес представляет применение высокодисперсных наполнителей, которые прошли предварительную механо-физическую активацию и химическое модифицирование в качестве наполнителей при получении современных радиационно-защитных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками [2].

При разработке композиционных материалов, обладающих способностью к активной защите от радиационных излучений, были использованы данные технологические приемы, и в качестве заполнителя дополнительно применяли электроплавленный корунд, кварц и оксид висмута, в качестве связки – специальные нанодисперсные системы на основе диоксида циркония. При синтезе многослойных композитов использовали высоконаполненные радиационно-защитные полимерные композиции.

На основе диоксида циркония, была синтезирована методом мокрого помола в шаровой мельнице периодического действия с постадийной догрузкой материала высококонцентрированная керамическая вязущая суспензия (ВКВС). Длительность помола составляла 18-20 ч. После помола ВКВС подвергалась стабилизации путем гравитационного перемешивания в течение 3-4ч с целью снижения сил межчастичного взаимодействия в системе, улучшения реотехнологических свойств, удаления захваченного при помоле воздуха и усреднения состав во всем объеме суспензии [3]. Полученная ВКВС характеризовалась следующими основными свойствами:

- плотность – $2,45 \text{ г/см}^3$;
- относительная влажность – 13,8%;

- время истечения – 98 сек;
- объемная концентрация твердой фазы – 0,66.

На основе полученной циркониевой ВКВС и различных наполнителей были разработаны составы, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1 –Составы радиационно-защитных материалов

№ состава	Содержание компонентов, %			
	ВКВС ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	SiO ₂
1	50,0	50,0	–	-
2	38,5	23,0	38,5	-
3	19,0	23,0	58,0	-
4	50,0	-	-	50,0
5	38,5	-	38,5	23
6	21,0	-	49,0	30

Образцы приведенных составов(табл. 1), формовались в виде балочек (65x15x10), методом статического прессования с удельным давлением 100 МПа для составов с электрокорундом и 650 МПа для составов с кварцем. Формовочная влажность составляла 6-7%.

Оксид висмута, выступает в роли плавня в керамической тугоплавкой матрице и существенно не снижает основные физико-механические характеристики. В результате были подобраны оптимальные технологические параметры получения керамических радиационно-защитных материалов в системах Al₂O₃-ZrO₂-Bi₂O₃и Al₂O₃-SiO₂-Bi₂O₃различного состава (в зависимости от области применения), основные физико-механические характеристики которых представлены в табл. 2.

Таблица 2–Основные характеристики керамических радиационно-защитных материалов

№ п/п	Содержание Vt_2O_3 , %	$T_{\text{обж.}}$, °C	$\Pi_{\text{отк.}}$, %	B, %	$\rho_{\text{каж.}}$, г/см ³	$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа
1	-	800	20,0-20,7	5,4-5,6	3,0-3,6	4,1-4,2
		1000	19,0-20,5	5,2-5,5	3,6-3,7	4,3-4,4
		1200	20,0-21,7	5,8-6,0	3,4-3,6	12,5-12,7
2	38,5	800	19,4-20,6	4,2-4,3	4,6-4,8	9,8-10,0
		1000	14,3-21,4	3,3-5,0	4,3-4,7	12,2-12,5
		1200	25,0-27,6	6,0-7,2	3,6-3,8	17,9-18,1
3	58,0	800	17,8-20,4	3,5-4,0	5,0-5,1	12,5-12,7
		1000	27,8-30,4	7,5-9,0	3,6-3,8	16,8-17,0
		1200	35,4-39,5	13,8-14,3	2,8-3,0	17,8-18,1
4	-	800	24,4-24,5	9,6-9,7	2,49-2,51	3,6-4,0
		1200	27,0-27,3	10,0-10,9	2,47-2,49	3,5-3,9
		1400	30,5-30,9	11,5-13,0	3,37-2,50	18,5-18,9
5	38,5	600	27,2-27,4	7,40-7,42	3,67-3,69	4,5-4,7
		730	28,8-29,4	7,9-8,1	3,60-3,66	9,0-9,2
		800	28,9-30,2	8,0-8,5	3,54-3,60	62,9-68,9
6	49,0	600	27,8-27,9	7,0-7,1	3,93-3,95	4,9-5,2
		730	29,3-29,4	7,4-7,6	3,87-3,96	14,7-16,7
		800	32,2-35,1	8,5-8,9	3,72-3,92	42,8-45,1

Из представленных данных видно, что с повышением температуры обжига, улучшаются физико-механические свойства абсолютно всех составов радиационно-защитных материалов. Также видно, что наиболее высокими физико-химическими показателями обладает состав №6.

В дальнейшем были проведены исследования и получены коэффициенты ослабления пропускания гамма-лучей образцами всех составов (табл. 3).

Таблица 3–Линейный коэффициент ослабления μ , см^{-1} точечногамма-источника(узкий пучок мощностью 1120 кэВ) для композитов

№	Состав композиционного материала	Средняя плотность, кг/м^3	μ , см^{-1}
1	Керамический композит (состав № 1)	3643	0,81
2	Керамический композит с 38,5 % Bi_2O_3 (состав № 2)	4340	1,37
3	Керамический композит с 58 % Bi_2O_3 (состав № 3)	4990	1,43
4	Керамический композит (состав № 4)	2375	0,89
5	Керамический композит с 38,5 % Bi_2O_3 (состав № 5)	3598	0,98
6	Керамический композит с 49 % Bi_2O_3 (состав № 6)	3595	1,12

Из данных табл.3,следует, что наивысшим коэффициентом ослабления обладают составы с большим содержанием оксида висмута. Также необходимо отметить, что у состава на основе электрокорунда коэффициент ослабления значительно выше, из чего можно сделать вывод, что оптимальным составом является состав №3.

На рисунке 1-2 представлены микрофотографии структуры оптимального состава, обожженных при различных температурах, полученные на растровом электронном микроскопе TescanMira3 LMU.

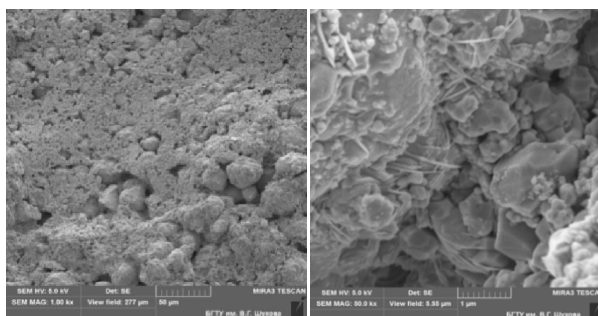


Рисунок 1 – Микроструктура состава №3, обожженного при 500°С

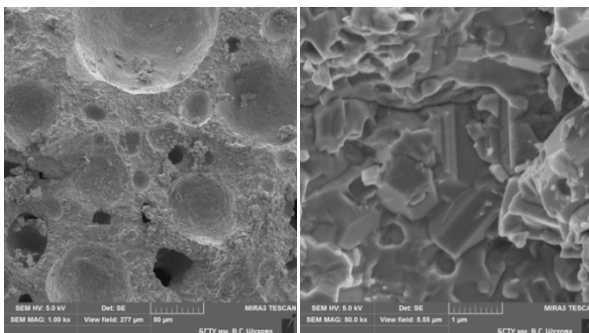


Рисунок – 2 Микроструктура состава №3, обожженного при 1000°С

Из микроанализа оптимального состава, можно увидеть, наличие крупных частиц, окруженных более мелкими частицами и что при повышении температуры обжига, увеличивается пористость материала. Средний размер пор при температуре обжига 1000°С, составляет около 50 мкм.

Список литературы:

1. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Композиционный материал, стойкий воздействию высокоэнергетических излучений // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. № 2. С. 25-26.
2. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Перспективы создания современных высококонструкционных радиационно-защитных металлокомпозиций // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 2. С. 27-29.
3. Дороганов В.А., Дороганов Е.А., Перетокина Н.А., Евтушенко Е.И., Бедина В.И., Данилова О.Ю., Гоголевская О.В. Огнеупорные материалы на основе искусственной керамической вяжущей суспензии карбидокремниевого состава // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 4. С. 156-160.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА ТВЕРДЕНИЕ ГИПСОВЫХ СУСПЕНЗИЙ

Гладких Ю.П., канд. хим. наук, доц.,
Перчун А.А., студент

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

Известны различные способы изменения свойств твердеющей гипсовой суспензии, в частности использование электромагнитных полей [1-4]. На наш взгляд, исследованиям, связанным с влиянием этих полей на процессы формирования композиционных структур уделено недостаточное влияние.

В настоящей работе исследовано влияние переменного электрического тока в интервале частот 10^1 - 10^6 Гц на кинетику твердения гипсовых суспензий.

Объектом исследования служили гипсовые суспензии, получаемые при смешивании гипса Г-5 ГОСТ 4013-74, произведенного ОАО «Гипс КНАУФ», с дистиллированной водой. Водогипсовое отношение составляло 0,6.

Приготовленную смесь помещали в прямоугольные ячейки размером $0,1 \times 0,025 \times 0,025$ м, дно и боковые стороны которых изготовляли из органического стекла, а торцовые – из нержавеющей стали, через которые к суспензии с помощью низкочастотного генератора сигналов ГЗ-112/1 подводили переменный электрический определенной частоты. Выходное напряжение генератора составляло 6В.

О влиянии переменного электрического тока на физико-химические процессы, протекающие при формировании гипсовых структур судили по изменению их электросопротивления. Электросопротивление гипсовых суспензий определяли с помощью моста переменного тока Е7-11.

На рис. 1 представлены кривые изменения электросопротивления твердеющих гипсовых суспензий. Из рис. видно, что все кривые аналогичны по форме и на них можно выделить три характерных участка ab, bc, cd (см. кривая 1). Участок ab характеризуется незначительным увеличением электросопротивления (индукционный период), на участке bc оно резко возрастает, после чего на участке cd наблюдается постепенное его увеличение. Известно, что в процессе твердения гипса протекает ряд сложных параллельных процессов:

растворение, гидратация, коллоидация, кристаллизация и перекристаллизация продуктов твердения, поэтому можно полагать, что выделенные участки характеризуют преимущественное протекание тех или иных процессов в твердеющей гипсовой суспензии [5]. Более наглядно отмеченные физико-химические процессы отражены на кривых изменения скорости электросопротивления в процессе твердения гипсовых суспензий (рис. 2).

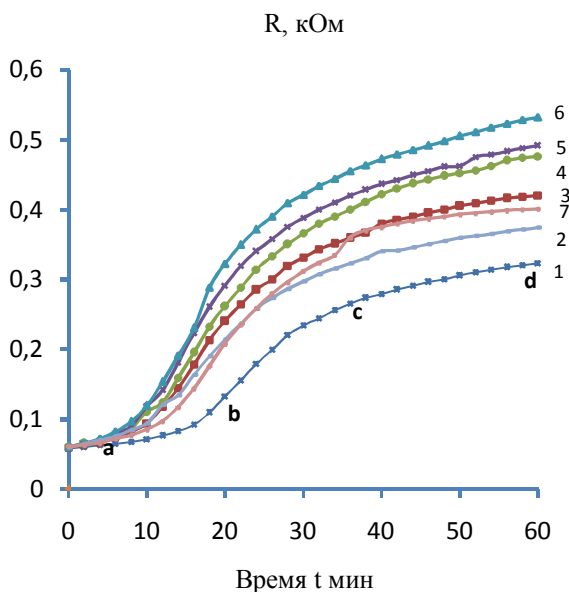


Рисунок 1 – Зависимость величины электросопротивления в процессе твердения полуводного гипса при различных частотах переменного электрического тока:

1 – контрольный образец; 2 – 10 Гц; 3 – 10^2 Гц; 4 – 10^3 Гц; 5 – 10^4 Гц; 6 – 10^5 Гц; 7 – 10^6 Гц

Из рисунка 2 (кривая 1) видно, что эта скорость (участок *ab*) вначале изменяется незначительно, затем следует ее резкое возрастание до максимального значения (участок *bc*). В дальнейшем наблюдается быстрое падение скорости электросопротивления (участок *cd*) и затем ее медленное уменьшение (участок *df*). Согласно литературным данным, при смешении гипса с водой происходит гидратация и

гидроксилирование как растворенных, так и нерастворенных частиц гипса.

Процессы твердения гипсовых вяжущих обусловлены кислотно-основной конденсацией гидроксилированных частиц этих вяжущих, которая и приводит к их коллоидации и кристаллизации.

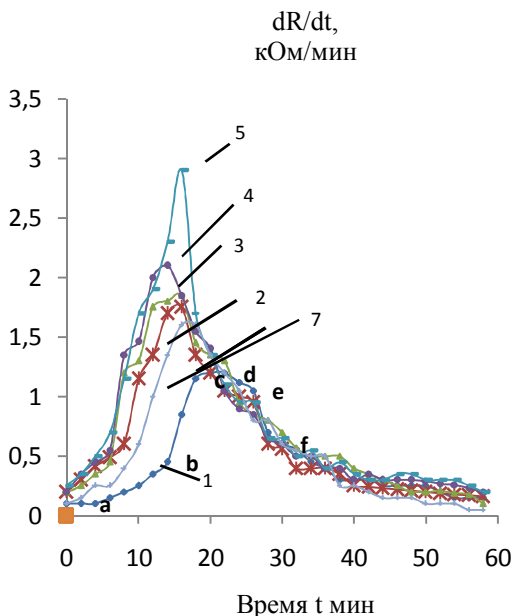


Рисунок 2 – Зависимость скорости изменения электросопротивления в процессе твердения полуводного гипса при различных частотах переменного электрического тока:

1 – контрольный образец; 2 – 10 Гц; 3 – 10^3 Гц; 4 – 10^4 Гц; 5 – 10^5 Гц; 7 – 10^6 Гц

Выделенные участки на рисунке отражают преимущественное протекание тех или иных процессов в твердеющей гипсовой суспензии. Незначительное изменение скорости электросопротивления на участке *ab* можно объяснить протеканием конкурирующих процессов растворения и гидратации и гидроксилирования частиц гипса. Резкое возрастание скорости изменения электросопротивления на участке *bc* с момента времени, соответствующего точке *b*, можно объяснить

превалированием процесса, препятствующему дальнейшему увеличению концентрации растворенных частиц. Очевидно, таким процессом может быть процесс конденсации, сопровождающийся образованием частиц коллоидных размеров. Быстрое уменьшение скорости падения электросопротивления на участке *cd* обусловлено, по-видимому, выделением заметного количества воды за счет процессов конденсации и коагуляции образовавшихся коллоидных частиц способствующей дальнейшему гидроксилрованию частиц гипса. Наблюдающееся медленное падение скорости изменения электросопротивления на участке *de* можно связать с преимущественным формированием конденсационно-кристаллизационных структур, в последующем их перекристаллизацией, затрудняющих перемещение заряженных частиц.

Сравнение кривых рисунка показывает, что отмеченные выше стадии, характеризующие преимущественное протекание соответствующих физико-химических процессов имеют место и в случае твердения гипсового вяжущего в переменных электрических полях всего диапазона исследуемых частот.

Однако при прохождении переменного электрического тока через гипсовые суспензии происходит изменение интенсивности указанных процессов твердения гипса. Все кинетические кривые, отражающие твердение гипса в переменных электрических полях, смещены влево по сравнению с кривой, характеризующей твердение гипсовой суспензии в естественных условиях. При этом наблюдается уменьшение индукционного периода и рост величины пика указанных кривых. С повышением частоты переменного электрического тока имеет место незначительное смещение пиков кривых друг относительно друга и заметный рост их величины до максимального значения, соответствующего частоте переменного электрического тока 10^5 Гц. При дальнейшем увеличении частоты переменного тока значение величины пика кривых, описывающих твердение гипсовых суспензий в условиях прохождения через них переменного тока уменьшается. Иными словами говоря, основное различие кинетических кривых рис. 2 наглядно проявляется в максимальных значениях скорости изменения электросопротивления при твердении гипсового вяжущего. При твердении гипсовой суспензии в естественных условиях величина пика имеет наименьшее значение и заметно меньше этой величины, соответствующей кинетическим кривым твердения гипса в переменных электрических полях, что свидетельствует о значительном увеличении интенсивности физико-химических процессов, протекающих при

формировании гипсовых структур. Последнее можно объяснить тем, что составные части гетерогенной гипсовой суспензии (молекулы воды, их ассоциаты, гидратированные ионы, коллоидные частицы гипса) под действием переменного электрического поля совершают непрерывные колебательные движения, которым соответствует определенные характеристические частоты. При воздействии на эту систему полем заданной частоты возможен резонанс с частотой колебаний определенной группы молекул. Как следствие, это приводит к деформации или разрыву связей в физико-химической системе. О резонансном механизме активации гипсового вяжущего свидетельствует уменьшение интенсивности физико-химических процессов, сопровождающих формирование гипсовых структур при частоте переменного электрического тока 10^6 Гц.

Таким образом, воздействием переменных электрических полей можно значительно активировать протекание физико-химических процессов в твердеющей гипсовой суспензии и, очевидно, добиться весьма существенного повышения физико-механических характеристик гипсовых структур.

Список литературы:

1. Горленко Н.П., Дунаевский Г.Е., Саркисов Ю.С. О механизме влияния электрических полей на водосодержащие объекты // Вестник ТГАСУ. 2003. № 2. С. 173-179.
2. Горленко Н.П., Еремина А.Н., Саркисов Ю.С. Электромагнитная обработка жидкости затворения цементных композиций // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 5. С. 98-102.
3. Головлева В.К., Горленко Н.П., Дунаевский Е.Г. Активация вяжущих дисперсий электромагнитными полями и излучениями // Межд. конф. по нетрадиционным технологиям им. Жукова. Томск, 1999. С. 66-69.
4. Заяханов М.Е. Повышение эффективности вяжущих и бетонов электромагнитной активацией // Автореф. дисс... докт. техн. наук. Улан-Удэ. 2004. 9 с.
5. Гладких Ю.П., Завражина В.И. О конденсационной природе твердения неорганических вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. № 10. С. 59-61.

ПРИНЦИПЫ НИВЕЛИРОВАНИЯ РАЗЛИЧИЙ СВОЙСТВ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РЕЗИНОБИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

**Духовный Г.С., канд. техн. наук, проф.,
Сачкова А.В., канд. техн. наук, ст. препод.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Первоначально, для модификации асфальтобетонов использовали достаточно крупную резиновую крошку с широкими пределами гранулометрического состава. Вводили ее в состав асфальтобетонной смеси как «мокрым», так и «сухим» способами. При этом преимущественно использовали крошку, полученную криогенным измельчением, поскольку такая крошка имела очень гладкую поверхность, типа «битое стекло», то плохо взаимодействовала с битумом и в покрытии сохраняла свою целостность. Поэтому дорожники вводили крошку в больших количествах (10–20% от веса минеральной части асфальтобетонной смеси), заменяя тем самым соответствующее количество крупных минеральных частиц. Это позволило строить дороги с достаточно упругим и стойким к колееобразованию покрытием. Однако исследования стойкости асфальтобетонных покрытий к низкотемпературному растрескиванию показали, что такие покрытия не только не имеют каких-либо преимуществ перед покрытием из немодифицированного асфальтобетона, но и уступают им [1].

В дальнейшем внимание дорожников США, Канады, России и других стран было нацелено на использование более мелкой крошки и на отработку способов наиболее эффективного введения этой крошки в асфальтобетон. В частности, выяснилось, что свойства покрытий, приготовленных с применением «сухого» метода, с увеличением времени эксплуатации, в большинстве случаев хуже, чем покрытия с «мокрым» способом введения крошки [2].

Покрытия, изготовленные из асфальтобетона, в который резиновый модификатор вводили «мокрым» способом, отличались большей стойкостью к колееобразованию и более продолжительным сроком эксплуатации. В связи с этим в 1994 году за рубежом отказались от введения резиновой крошки в асфальтобетон «сухим» способом.

Проведенный анализ показал, что при использовании резинобитумного вяжущего на основе модификатора резиновой крошки

посредством варьирования технологии приготовления возможно регулирование свойств получаемого вяжущего, в зависимости свойств резинового порошка, а также путем введения различных пластификаторов, непосредственно при приготовлении резинобитумного вяжущего [3].

Производство резинобитумного вяжущего предполагает девулканизацию резиновой крошки с целью улучшения совмещения компонентов системы. Девулканизация резины – процесс, при котором под действием механических нагрузок, тепла и кислорода распадается трехмерная вулканизационная сетка резины. Физико-химические закономерности девулканизации сложны и недостаточно исследованы. На основании имеющихся данных могут быть сформулированы общие представления о механизме этого процесса:

1. При девулканизации происходит частичный распад химических поперечных связей сетки, причем распадаются не только серные, но и часть углеродных связей.

2. Одновременно с распадом поперечных связей происходит деструкция макромолекул каучука, которая сопровождается возникновением новых межмолекулярных и др. связей, что приводит к частичному восстановлению пространственных и образованию разветвленных структур. Поэтому входящий в состав регенерата углеродород каучука содержит гель- и золь-фракции. Гель-фракция, сохраняющая часть неразрушенных поперечных связей, ограниченно набухает в обычных растворителях каучука и повышает показатель эластичного восстановления регенерата. Частицы золь-фракции имеют меньшую молекулярную массу и менее вытянутую форму, чем частицы исходного каучука.

3. Физические и химические факторы, вызывающие распад вулканизационной сетки, действуют, как правило, одновременно. Однако направление и интенсивность распада, а, следовательно, структура и свойства регенерата в известной мере зависят от того, какой из этих факторов превалирует. Поэтому варьирование условий позволяет в определенных пределах регулировать свойства товарного регенерата.

При этом не учитывается существенное влияние на свойства композиций:

- структурного типа исходного вяжущего;
- степень вулканизации резиновой крошки;
- технологии введения.

При подборе технологии приготовления резинобитумного вяжущего необходимо учитывать, что увеличение температуры приготовления вяжущего нецелесообразно, так как происходят процессы коксования битума, а также возможна полная деструкция резиновой крошки с образованием низкокипящих углеводородов и пиролиз тонкодисперсных частиц активного наполнителя резины [4].

Показана возможность направленного регулирования свойств композиционного резинобитумного вяжущего корректировкой дозировки модификатора в зависимости от структурного типа исходного вяжущего и путем варьирования временного или температурного режима приготовления РБВ, в зависимости от показателей степени структурированности резиновой крошки и сформулированы основные принципы получения резинобитумного вяжущего, заданных свойств.

1. Свойства композиционного резинобитумного вяжущего будут зависеть в основном от степени вулканизации резиновой крошки и количества активного наполнителя.

2. Введение резиновой крошки должно производиться в процессе приготовления асфальтобетонной смеси в составе резинобитумного вяжущего оптимального состава полученного по разработанной технологии, при этом в процессе смешения резиновой крошки с горячим битумом происходит частичная девулканизация резины в мальтеновой части горячего битума [5].

3. В процессе смешения резиновой крошки полученной по технологии высокотемпературного сдвигового измельчения, получают частицы порядка 50 нм, которые способны упрочнить каркас из асфальтеновых комплексов битума. Это приводит к частичной девулканизации резиновой крошки, повышению эластичности и вязкости дисперсионной среды, что в совокупности обеспечивает повышение теплостойкости и трещиностойкости резинобитумного вяжущего.

4. Направленное регулирование свойств резинобитумного вяжущего возможно с учетом структурного типа применяемого органического вяжущего, степени вулканизации резиновой крошки и количества активного наполнителя в резиновой крошке.

5. Для приготовления резиноасфальтобетона необходима корректировка технологических режимов приготовления смеси в зависимости от показателей кинематической и динамической вязкости вяжущего.

Список литературы:

1. Сачкова А.В., Духовный Г.С. Композиционное резинобитумное вяжущее для дорожного строительства // LAP Lambert Academic Publishing. 2013. 60 с.
2. Карпенко А.В., Духовный Г.С., Мирошниченко С.И. Резинобитумные вяжущие, основные показатели и перспективы использования // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. 2012. №1. С. 22–24.
3. Спиридонов Э.С., Духовный Г.С., Логвиненко А.А., Хоружая Н.В. Научные подходы к оценке качества продукции строительства транспортных объектов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2009. № 3. С. 113-116.
4. Духовный Г.С., Сачкова А.В. Получение вяжущего с расширенным температурным интервалом надежной работы, модифицированного резиновой крошкой// Инновационные материалы, технологии и оборудование для строительства современных транспортных сооружений: сб. докладов Междунар. науч.-практ. конф. Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. Т.1. С. 166-169.
5. Духовный Г.С., Сачкова А.В. Эффективность применения резинобитумного вяжущего, при устройстве асфальтобетонных покрытий // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2014. № 2(34). С. 19-23.

НОВЫЕ ВИДЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Жималов А.Б., д-р техн. наук,
Никишонкова О.А.

ОАО «Саратовский институт стекла»

Рост масштабов жилищного строительства требует опережающего развития промышленности строительных материалов, в частности производства теплоизоляционных материалов, систематический дефицит которых в последнее время не сокращается и составляет порядка 10 млн. м³ в год.

Ограниченный ассортимент (пеностекло, пористая керамика, термоперлит, перлифлекс) не покрывает и малой доли фактической потребности в подобных материалах, что подтверждает необходимость и закономерность исследований и разработок по созданию новых высокоэффективных изоляционных материалов на основе неорганических связующих.

Ужесточение требований к пожарной безопасности ряда конструктивных элементов, ресурсная, экономическая и экологическая необходимость сокращения тепловых потерь зданий, холодильных и тепловых установок, для изоляции которых все более ограничивается применение вышеуказанных теплоизоляционных изделий из-за их недостаточной огнестойкости и зачастую токсичности, требуют огромного количества эффективных негорючих теплоизоляционных материалов.

Наиболее перспективным направлением является разработка теплоизоляции на основе неорганического сырья, особенно на базе кремнесодержащих компонентов, ввиду их широкого распространения в природе и отходов промышленных производств с использованием эффективных связующих.

Связующее для производства теплоизоляционных материалов должно обладать физико-химической совместимостью с остальными компонентами, достаточной адгезивной и когезионной способностью, нетоксичностью, огнестойкостью, биостойкостью, температуроустойчивостью и хорошими теплотехническими характеристиками.

Указанным требованиям в целом удовлетворяет жидкое стекло. Проведенный анализ научно-технической и патентной литературы свидетельствует о возможности изготовления на его основе

эффективных теплоизоляционных материалов, характеризующихся низкой плотностью и теплопроводностью, достаточной прочностью, нетоксичностью, огне-, термо- и водостойкостью. Само по себе производство жидкого стекла достаточно просто и может быть организовано практически в любом регионе нашей страны.

При нагревании жидкого стекла вначале происходит удаление слабо связанной воды, а затем, при повышении вязкости частично обезвоженного силиката натрия, выделяющиеся водяные пары задерживаются в высоковязкой массе, образуя пузыри – происходит процесс вспучивания. При этом формируется пеноматериал с высокой пористостью и малой плотностью, который является весьма эффективным теплоизолятором.

Выбор модифицирующих химически активных добавок, вызывающих коагуляцию (огеливание) жидкого стекла, обуславливался как интенсивностью влияния на реологические свойства формовочной смеси, так и стабилизацией структуры и свойств полученного теплоизоляционного материала. Их качество определяется достижением формовочной смесью необходимой вязкости, исходя из требований технологического процесса [1].

Процесс вспучивание основан на выделении или введении в пластично-вязкую массу газовой фазы в виде водорода, кислорода, диоксида углерода, паров воды, воздуха, изопентана, фреона и др.

В результате насыщения массы газовой фазой увеличивается её объем – происходит вспучивание (вспенивание), образуется дисперсионная система – воздух в «жидкости», твердеющая при дальнейшей технологической обработке (автоклавирование, пропаривание, охлаждение, нагревание и т.д.).

При вспучивании формируется ячеистая пористая структура, общий объем пористости которой зависит от количества введенного и удержанного массой газообразного компонента.

Вспучивание характеризуется следующими видами поризации: низкотемпературное газообразование, высокотемпературное газообразование, пенообразование (воздухововлечение). Общим для всех разновидностей вспучивания является пластично-вязкое состояние поризуемых масс в период их поризации, т.е. поризуемые массы должны обладать способностью необратимо деформироваться (течь) без разрыва сплошности. Как известно, пластично-вязкое состояние тел характеризуется реологическими показателями: вязкостью, предельным напряжением сдвига, текучестью, пластической прочностью, поверхностным натяжением. Для успешного проведения вспучивания и

получения материала с заданной пористой структурой необходимо направленно регулировать реологические характеристики поризуемых масс [2].

Способ получения материала методом вспучивания в электромагнитном поле сверхвысокой частоты (СВЧ-нагрев) относится к так называемым объемным способам тепловой обработки, при которой продукт нагревается одновременно по всему объему.

Особенностью СВЧ-нагрева является то, что прогревается сам продукт, а камера остается холодной. Нагрев продукта в СВЧ-поле основан на явлении поляризации. В диэлектриках и полупроводниках почти все заряды связаны внутриатомными и внутримолекулярными силами. В зависимости от способности перемещаться в электрическом поле заряды можно подразделить на две группы – свободные и связанные. Свободные заряды неограниченно перемещаются в электрическом поле, а перемещение связанных ограничивается структурой атома, молекулы, кристалла [3].

Электрическое поле смещает заряды атомов и молекул, деформируя последние. Смещение связанных зарядов под воздействием внешнего электрического поля и называется поляризацией. При воздействии на продукт переменного электрического поля происходит непрерывное смещение зарядов и связанных с ними молекул. На перемещение заряженных частиц затрачивается энергия, которая превращается в теплоту. Чем выше частота электрического поля, тем большее количество теплоты выделяется в диэлектрике в единицу времени.

Одновременно имеющиеся в продукте полярные молекулы (диполи – системы из одинаковых по величине и противоположных по знаку электрических зарядов, расположенных один от другого на определенном расстоянии) стремятся расположиться в направлении поля.

Таким образом, в продукте, помещенном в электрическое поле СВЧ, возникают токи проводимости и токи смещения, в результате чего происходит рассеяние (потеря) энергии поля и выделение ее в виде теплоты, за счет которой и происходит нагрев вещества. Этот вид нагрева называется диэлектрическим. Следовательно, при СВЧ-нагреве используется способность энергии поля концентрироваться в объеме материала, масса которого при этом интенсивно и равномерно нагревается.

Если вместо традиционных способов нагрева использовать нагрев с помощью энергии СВЧ колебаний, то из-за проникновения волны в

глубь продукта происходит преобразование этой энергии в тепло не на поверхности, а в его объеме, и поэтому можно добиться более интенсивного нарастания температуры при большей равномерности нагрева по сравнению с традиционными способами нагрева. Последнее обстоятельство в ряде случаев приводит к улучшению качества продукта [4].

СВЧ термообработка обладает рядом других преимуществ. Так, отсутствие традиционного теплоносителя обеспечивает стерильность процесса и безинерционность регулирования нагревом. Изменяя частоту, можно добиться нагрева различных компонентов продукта.

На базе ОАО «Саратовский институт стекла» разработана технология производства новых видов теплоизоляционных материалов с использованием в качестве основного компонента жидкого стекла и метода термообработки СВЧ энергией. Материал получен различных конфигураций для использования как в строительстве (для теплоизоляции зданий и сооружений), так и при прокладке трубопроводов. Образцы теплоизоляционного материала представлены на рисунках 1-3.



Рисунок 1 – Гранулы



Рисунок 2 – Блоки

Насыпная плотность гранул составляет 160 кг/м^3 . Плотность теплоизоляционного материала в виде блоков находится в пределах $261\text{-}324 \text{ кг/м}^3$.



Рисунок 3 – Материал для изоляции трубопроводов

Список литературы:

1. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло Санкт-Петербург: Стройиздат СПб, 1996. С.129-141.
2. Жималов А.Б. Разработка состава и технологии теплоизоляционного материала кремнепор: Дис...канд. техн. наук. М., 1990.
3. Явчуновский В.Я. Микроволновая и комбинированная сушка: физические основы, технологии и оборудование. Саратов: Издательство Саратовского университета, 1999. С. 23-35.
4. Явчуновская С.В. Микро-и макроподходы при описании физических процессов, протекающих в диэлектрике под воздействием интенсивного электромагнитного поля СВЧ диапазона // Проблемы преподавания физики: Тр. II Сарат. межвуз. конф. 1997.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ДЕАКТИВАЦИИ ПОВРЕЖДЕННЫХ ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Завражина В.И., канд. хим. наук, доц.
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

В настоящее время имеется множество неорганических твердых тел, которые следует рассматривать как полимеры. К ним можно отнести, например, металлы [1], кварцевый песок, неорганические вяжущие [2].

Было обнаружено явление деактивации поврежденных при физико-механических воздействиях (помоле, напылении, зачистке абразивом) поверхностей малорастворимых в воде и нерастворимых поврежденных неорганических твердых полимеров в различных водных средах (воде, водных растворах различных веществ, их парах) в присутствии веществ, участвующих в реакциях присоединения, или ионного обмена, или кислотно-основной конденсации, обусловленное снижением активности катионо – и анионообменных центров поврежденных при физико-механических воздействиях поверхностей материалов и обнаруженное по повышению качества материалов (водостойкости, прочности материалов, долговечности адгезии покрытий к металлу).

Это явление может служить основой при создании новых усовершенствованных теорий (коррозии и защиты металлов, твердения неорганических вяжущих и их композиций), новых технологических решений и изобретений.

В статье рассматривается повышение качества указанных материалов (железа, строительных композиций с кварцевым песком и гипсовых) с помощью деактивации поврежденных физико-механическими воздействиями их поверхностей.

Рассмотрим экспериментальные данные, характеризующие деактивацию поврежденного железа с полимерными покрытиями без ингибиторных функциональных групп и с ингибиторными пиридиновыми группами в атмосфере водных растворов соляной кислоты [3].

Использовались напыленные на стеклянные пластинки полоски железа Армко. Напыление металла производилось в вакууме $1,33 \cdot (10^{-6} - 10^{-7})$ Па. Коррозию металла под покрытием оценивали по изменению электрического сопротивления тонкого слоя металла.

Деактивация поврежденной напылением поверхности железа характеризовалась долговечностью адгезии покрытий к металлу, определяемой по длительности индукционного периода коррозии металла τ .

В качестве пленкообразующих для ингибиторных покрытий были исследованы сополимеры стирола (С) с 2-винилпиридином (ВП) СВП. Очищенные сополимеры качественно анализировались с помощью ИК-спектроскопии на наличие полос поглощения $1480\text{--}1600\text{ см}^{-1}$.

При проведении экспериментов по изучению деактивации поврежденного железа под покрытиями из полистирола(ПС) и ингибитированных сополимеров СВП были получены данные, представленные на рис. 1.

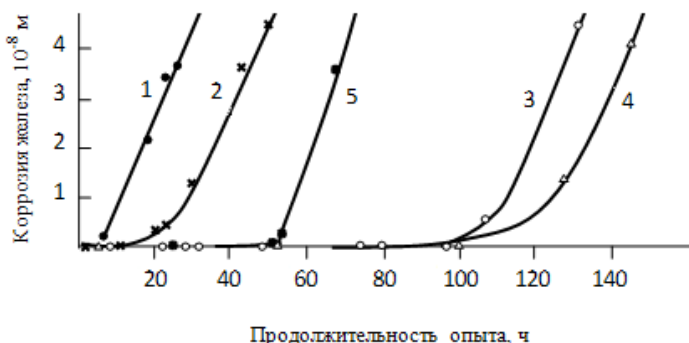


Рисунок 1 – Кинетика коррозии железа под покрытиями толщиной 200 мкм:
1 – ПС, 2 – СВП-1; 3 – СВП-5; 4 – СВП-10; 5 – СВП-20 в атмосфере 30 %-ного водного раствора соляной кислоты при комнатной температуре

Из рис. 1 видно, что долговечность адгезии покрытий (ПС) к железу мала. С введением пиридиновых групп в СВП она значительно возрастает, что свидетельствует об увеличении деактивации поврежденной поверхности железа. Она максимальна для вышеуказанных покрытий из сополимеров СВП-5 – СВП-10, а затем снижается из-за резкого повышения проницаемости воды и соляной кислоты через них.

Таким образом, мерой деактивации поверхности металлов и эффективности их защиты полимерными покрытиями является долговечность адгезии полимерного покрытия к металлу.

Деактивацию поврежденных поверхностей железа можно производить и по действию на них ингибиторов коррозии металлов. Например, ингибитором коррозии железа в сернокислой среде является отход производства капрона – остаточный продукт дистилляции регенерированного капролактама Курского АО "Химволокно". Этот отход состоит из 53% олигомеров, 44% капролактама и 3% гидроксида натрия. Было установлено, что при его концентрации 5 г/л в 20%-ном водном растворе серной кислоты степень защиты стали 20 при 80°C составляет 92.8-94.0% [4]. В настоящее время известно большое число ингибиторов коррозии металлов, о которых имеются обширные сведения в отечественной и зарубежной научной литературе.

Рассмотрим повышение прочности песчаных бетонов с помощью деактивации поврежденного механическими воздействиями кварцевого песка.

Как было установлено [4], при обработке кварцевого песка растворами ряда веществ пескомодифицируется гидрофобизируется, а применение деактивированного таким образом песка способствует повышению прочности мелкозернистого и тяжелого бетона.

Поверхности железа и диоксида кремния содержат координационно-ненасыщенные атомы (железа и кремния), которые служат электроноакцепторными активными центрами и способны к гидратации и гидроксигированию. Гидратированные и гидроксигированные поверхности этих веществ обладают также протонодонорными и акцепторными свойствами. Следовательно, поверхностные свойства железа и диоксида кремния аналогичны, что позволяет предполагать и аналогию деактивирования и физико-химического модифицирования этих веществ и физических и химических процессов, происходящих при этом [4].

Также известно, что такие неорганические ингибиторы коррозии железа, как хроматы калия, химически модифицируют и поверхность кварцевого песка. Механизм взаимодействия хроматов с поверхностью железа при ингибировании его коррозии известен. Эффективность модифицирования кварцевого песка хроматом калия оптимальной концентрации подтверждается повышением прочности мелкозернистого бетона. Так, обработка кварцевого песка 0,1N раствором хромата калия приводит к увеличению сорбции ионов кальция с 2.5 до 11,7 мг-экв/кг

песка и повышению прочности при сжатии бетона, изготовленного на модифицированном таким образом кварцевом песке, на 31,5%.

При модифицировании кварцевого песка растворами азотной кислоты также обнаружены его гидрофобизация и увеличение катионообменной способности. В результате модифицирования кварцевого песка 1N раствором азотной кислоты прочность бетона при сжатии увеличивается на 42.3%, а при изгибе - на 26.6%. Обнаруженные факты свидетельствуют о наличии деактивации кварцевого песка и песчаного бетона. Происходящая при этом гидрофобизация поверхности сопряжена с увеличением подвижности ионов водорода соседних с нитрогруппами силанольных групп и протонодонорных центров, а значит, и возможности участия их в ионном обмене.

Аналогия в поверхностных свойствах железа и кремнезема проявилась и при деактивации кварцевого песка азотсодержащими органическими ингибиторами кислотной коррозии железа и стали: ЦПХ-N-цетилпиридиний хлоридом; С-5 – смесью кубовых остатков очистки коксового газа и пиридиновых оснований; ТДА – кубовым остатком дистилляции толуилендиаминов общей формулы $C_{14}H_{15}N_3$; С-5У - модифицированными отходами коксохимического производства [4] и др.

Водные растворы ЦПХ с концентрацией менее 0.1% гидрофобизируют и деактивируют песок. Эффект максимален при концентрации ЦПХ 0.045%. В этом случае водопоглощение обработанного песка по сравнению с необработанным уменьшается в 1,3 раза, а водоцементное отношение при равной подвижности бетонной смеси снижается с 0.4 до 0.36 при Ц : П = 1 : 3. Прочность при сжатии мелкозернистого цементно-песчаного бетона в возрасте 28 суток возрастает на 25%, а сила сцепления вяжущего с заполнителем - на 42.8%. Остальные указанные выше ингибиторы, модифицируя кварцевый песок, позволяют повысить прочность мелкозернистого и обычного тяжелого бетона на 30-55% или при сохранении его механических свойств снизить расход цемента на 10-20% [4].

Экспериментальные данные по определению водостойкости и прочности гипсовых изделий, полученных из диспергированного механическим помолом дигидрата сульфата кальция без и с добавками извести и известковой пыли показали, что с добавками указанных веществ формируются более водостойкие и прочные структуры гипсовых материалов [5]. Последнее объясняется деактивацией поврежденного механическим воздействием дигидрата сульфата кальция.

Водостойкие и прочные структуры гипса формируются и при контактном твердении дигидратов сульфата кальция в композиции с кислотным оксидом хрома (VI), с содой и сульфатом кобальта и другими веществами.

Подтверждением деактивации поврежденных механическими воздействиями гипсовых вяжущих является активное влияние на процессы их твердения полифункциональных добавок. Это добавки янтарной кислоты и других многоосновных кислот, оксикислот, суперпластификаторов, этилендиамина, малеинового и фталетового ангидридов и других веществ, способных к реакциям поликонденсации[5]. При введении в твердеющую систему гипсового вяжущего они вступают в химическое взаимодействие конденсационного характера с гидроксированными частицами вяжущего и таким образом деактивируют гипсовый камень и оказываются в составе гетерополимера, который содержит не только ионы кальция и сульфат-ионы, но и фрагменты вышеуказанных полифункциональных добавок.

Из вышесказанного следует, что повышение качества материалов можно осуществить с помощью деактивации поврежденных физико-механическими воздействиями поверхностей их сырьевых компонентов.

Список литературы:

1. Гладких Ю.П., Завражина В.И. О химической природе и свойствах поврежденной поверхности металлов в водных средах // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. №9. С. 62-64.
2. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Ленинград: Изд-во "Химия", 1967. 224с.
3. Завражина В.И., Гладких Ю.П. Об эффективности покрытий на основе пленкообразующих с ингибирующими функциональными группами // Защита металлов. 2007. Т. 43. №1. С. 108-112.
4. Гладких Ю.П., Завражина В.И., Михайловский Ю.Н., Феськова Т.Ю. Аналогия свойств поверхности железа и диоксида кремния // Защита металлов. 1998. Т. 34. №4. С. 436-438.
5. Гладких Ю.П., Завражина В.И. О гидроксировании поверхности сульфатов кальция в водных средах и процессах их твердения // ЖПХ. 2006. Т. 79. №2. С.184-187.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

**Зайцева Т.И., магистрант,
Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

В новых экономических условиях перспективы выживания огнеупорной промышленности зависят от способности производителя быстро реагировать на перемены, происходящие на рынке, и совершенствовать свою продукцию и технологию для удовлетворения запросов потребителей. Одна из основных тенденций развития мировой огнеупорной отрасли – расширение использования многофункциональных огнеупоров с длительным сроком службы [1, 2]. Благодаря своим уникальным свойствам (высокая огнеупорность и коррозионная стойкость, низкая теплопроводность, стойкость к испарению при высоких температурах в вакууме и т.д.) циркониевые огнеупоры нашли широкое применение в различных областях промышленности, где проходят высокотемпературные процессы.

В связи с этим, целью данной научно-исследовательской работы является получение и исследование свойств искусственного керамического вяжущего (ИКВ) для разработки составов циркониевого огнеупора на основе керамобетонной технологии [3,4].

Синтез ИКВ на основе диоксида циркония осуществлялся в шаровой мельнице с корундовой футеровкой и корундовыми мелющими телами, методом постадийной загрузки. В качестве исходных материалов использовали нестабилизированный и стабилизированный оксидом иттрия (15%) оксид циркония. Помол нестабилизированного материала (ИКВ №1) осуществляли до значения плотности, сопоставимой с плотностью мелющих тел ($3,7-3,8 \text{ г/см}^3$), так как дальнейшее повышение плотности приводит к прекращению процесса измельчения в силу всплытия мелющих тел. Помол стабилизированного материала проводили с различной плотностью (ИКВ № 2-4) до максимальной $3,73 \text{ г/см}^3$. После помола полученные суспензии стабилизировались в течение 5-7 ч методом гравитационного перемешивания. Затем были определены основные свойства, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1–Свойства циркониевых ИКВ

Свойство	ИКВ			
	1	2	3	4
Влажность, %	13,7	19,3	15,2	11,5
Плотность, г/см ³	3,62	3,08	3,2	3,73
C_v	0,58	0,5	0,52	0,60
Время истечения, сек	65	78	25	95
Содержание частиц более 63 мкм, %	0,5	1	3	2
Содержание частиц менее 100 нм, %	0,8	1,73	0,82	0,64

Седиментационным методом был проведен сравнительный анализ зернового распределения частиц твердой фазы полученных ИКВ, который представлен на рис. 1.

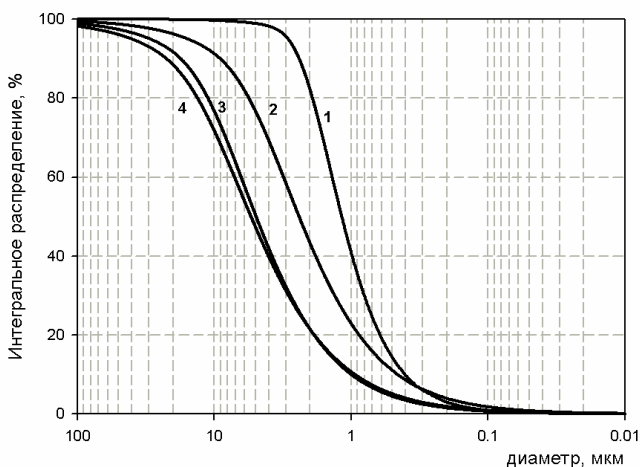


Рисунок 1 – Зависимость интегрального распределения частиц твердой фазы ИКВ циркониевого состава (номер на кривых см. табл. 1)

Из анализа представленных графиков следует, что средний медианный диаметр (d_{cp}) ИКВ на основе нестабилизированного сырья составляет 1,5 мкм, а при использовании стабилизированного оксида циркония d_{cp} возрастает в 1,5-3,5 раза и составляет 2,5-5,5 мкм. При этом значение коэффициента полидисперсности (K_n) ИКВ №1 равно

3,3, а у ИКВ № 2-4 $K_{п}$ находится в пределах от 2,8 до 5,2 в зависимости от плотности суспензии.

Далее были определены основные реологические характеристики полученных суспензий, которые представлены на рис.2.

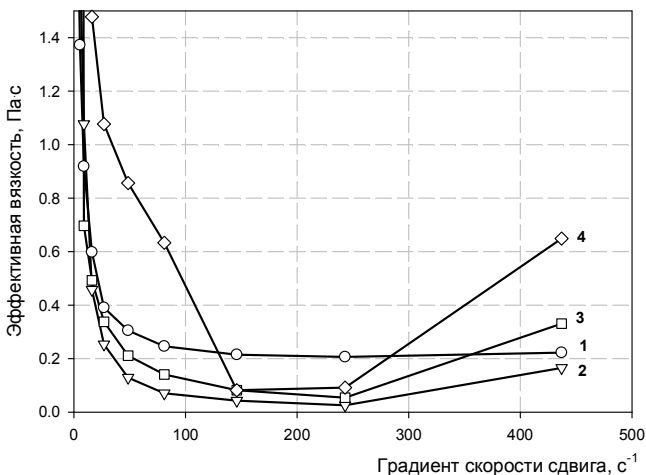


Рисунок 2 – Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига ИКВ на основе диоксида циркония (номер на кривых см. табл. 1)

Как видно из зависимости (рис. 2, кривая 1), циркониевая суспензия на основе нестабилизированного сырья имеет ярковыраженный тиксотропный характер течения, т.к. эффективная вязкость при увеличении скорости сдвига уменьшается. ИКВ на основе стабилизированного сырья (рис. 2, кривые 2-4) характеризуются тиксотропно-дилатантным характером течения с минимальным значением эффективной вязкости 0,02-0,08 Па·спри градиенте скорости сдвига 150-250 c^{-1} . Различие в реологическом поведении суспензий на основе стабилизированного и нестабилизированного сырья свидетельствует о различном характере упаковки частиц твердой фазы, что подтверждается данными представленными на рис.1.

На дальнейшем этапе работы проводилось исследование свойств отливок из ИКВ на основе диоксида циркония. Для этого методом литья были сформованы образцы в виде кубиков, размерами 30x30x30 мм. Затем они высушивались при 100°C и обжигались в интервале температур 1000-1300°C. После термообработки были определены основные физико-механические характеристики образцов, которые приведены на рис. 3-4.

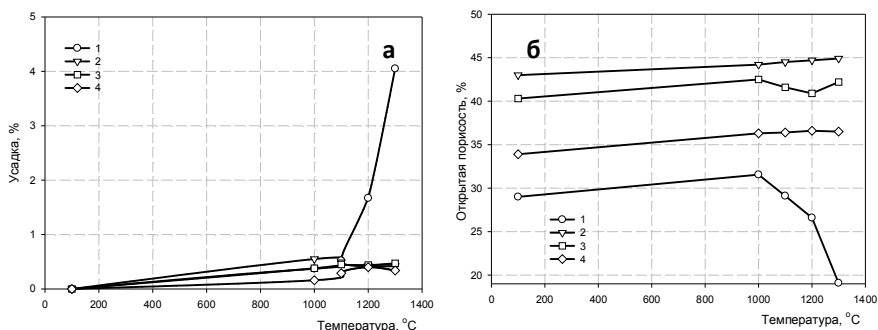


Рисунок 3 – Зависимость усадки (а) и открытой пористости (б) образцов на основе ИКВ диоксида циркония от температуры обжига и сдвига (номера составов см. табл. 1)

Анализ представленных зависимостей (рис. 3.) показал, что максимальным значением огневой усадки 4,0-4,1% характеризуется образцы на основе ИКВ из нестабилизированного сырья при температуре 1300°C. При этом данный материал отличается минимальными значениями открытой пористости 29-30%. Образцы на основе суспензий из стабилизированного сырья обладают незначительной усадкой до 0,5% при максимальной температуре обжига, что в 8 раз ниже, чем у системы на основе ИКВ №1 (табл.2). Открытая пористость образцов на основе ИКВ №2-4 составляет 34-45% в зависимости от исходной плотности суспензии, что на 5-15% выше, чем у образцов на основе ИКВ №1. Это свидетельствует о том, что процесс спекания нестабилизированной системы происходит более интенсивно и сопровождающейся фазовым переходом моноклинной формы оксида циркония в кубическую начиная с температуры 1200°C с резким уменьшением линейных размеров.

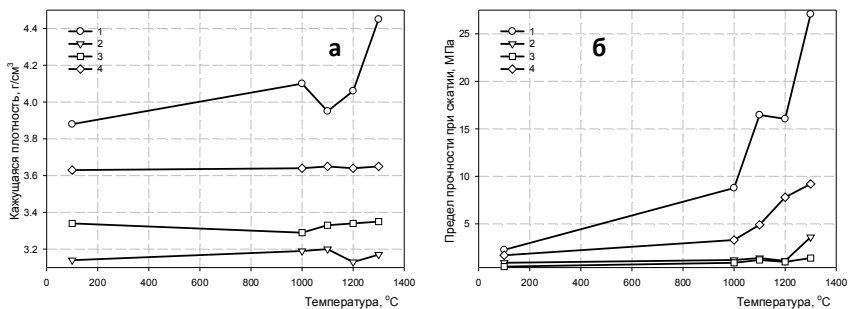


Рисунок 4 – Зависимость кажущейся плотности (а) и предела прочности при сжатии (б) образцов на основе ИКВ диоксида циркония от температуры обжига и сдвига (номера составов см. табл. 1)

Максимальной плотностью 4,4-4,5 г/см³ характеризуются образцы на основе ИКВ из нестабилизированного сырья, а при использовании стабилизированных материалов для получения ИКВ плотность снижается на 20-25% и составляет 3,1-3,65 г/см³. Также образцы на основе ИКВ №1 отличаются максимальными значениями предела прочности при сжатии до 27 МПа, что в 2,5-5 раз выше чем у образцов на основе суспензий из стабилизированного сырья.

Таким образом, в ходе проведения работы были синтезированы циркониевые искусственные керамические вяжущие на основе стабилизированного и нестабилизированного сырья обладающие тиксотропным и тиксотропнодилатантным характером реологического поведения. Установлено, что образцы на основе ИКВ из нестабилизированного сырья характеризуются более высокими основными физико-механическими характеристиками по сравнению с образцами на основе стабилизированного оксида циркония. Данные виды вяжущего можно использовать для получения циркониевых композиционных материалов, которые могут эксплуатироваться при температуре до 2200-2300°C.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-43-08046/14р_офи_м.

Список литературы:

1. Стрелов К.В. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1985. 480 с.

2. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. Т. 1. СПб.: Стройиздат, 2003. 544 с.
3. Пивинский Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. М.: Металлургия, 1990. 272 с.
4. Дороганов Е.А., Евтушенко Е.И., Перетокина Н.А., Бедина В.И., Данилова О.Ю., Гоголевская О.В. Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидокремниевого // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 4. С. 156-160.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

Золотых С.Н.,

Селицкая Н.В., канд. техн. наук, доц.

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

В настоящее время наиболее распространенным видом гидроизоляции при строительстве и ремонте средних и малых мостов (особенно при их удаленности от производственных баз) является обмазочная изоляция на основе битумов, т.к. применение изоляционных материалов на основе неорганических вяжущих и полимеров значительно дороже, связано с усложнением технологии проведения работ, сроками твердения.

При этом недостатком мастик горячего нанесения на основе битумов является работа с горячим раствором, экологическая опасность, отсутствие адгезии к влажным поверхностям.

Мастики холодного нанесения, полученные растворением вяжущих легкими токсичными разжижителями отличаются пожароопасностью, резким запахом, плохой адгезией к влажным поверхностям.

Перспективным направлением применения обмазочной гидроизоляции на основе битумов при строительстве искусственных сооружений является разработанная в данной диссертационной работе холодная обмазочная битумно-эмульсионная мастика на основе комплексного органоминерального вяжущего, обеспечивающая долговечность, технологичность, экономичность и экологичность гидроизоляционных работ.

В связи с тем, что эксплуатационные характеристики гидроизоляционных материалов, в основном, определяются свойствами матричного вяжущего, широкое распространение получило направление повышения именно его надежности. Этому направлению посвящено значительное количество работ российских и иностранных ученых.

Сравнительные данные [1-3] по низкотемпературным свойствам комплексного органоминерального вяжущего при содержании в битуме 6% полимера и изменяющегося количества железистого наполнителя, характеризующиеся температурой хрупкости по Фраасу, показывают:

а) температура хрупкости, как условный параметр перехода вяжущего из упруго-пластичного в хрупкое состояние, повышается при увеличении содержания тонкодисперсного наполнителя;

б) результаты по изменению температуры хрупкости комплексного органоминерального вяжущего при введении тонкодисперсного наполнителя сопоставимы с аналогичным показателем температуры хрупкости полимербитума.

Такие данные коррелируются с последними результатами исследований группы французских ученых о том, что введение тонкомолотого кремнеземистого наполнителя незначительно влияет на изменение температуры хрупкости асфальтовяжущего [4-6].

Определение показателей гибкости КОМВ при низких температурах проводилось при испытании пленок вяжущего при их изгибе на специальных металлических стержнях диаметром 10 и 35 мм.

Гибкость при низких температурах оценивали по методу, который заключается в изгибе образцов материала размером $(120 \times 20) \pm 1$ мм на 180° на поверхности с закруглением соответствующего радиуса в течение 5 секунд.

Анализ полученных результатов экспериментальных исследований (рис. 3) показывает, что с уменьшением толщины образцов материалов наблюдается существенное снижение температуры по критерию гибкости. С ростом толщины образца [7,8] уменьшается величина угла изгиба, при котором появляется трещина в материале. Так при температуре испытания минус 15°C на стержне диаметром 35 мм угол изгиба дорожного битума уменьшается на 113° при повышении толщины образца до 6 мм, по сравнению с образцом в 1 мм.

Результаты определения гибкости мастик в диапазоне температур от 0°C до -25°C показывают, что применение тонкомолотого наполнителя в мастике снижает на 5°C показатель гибкости [9].

С повышением степени дисперсности железистых хвостов мокрой магнитной сепарации снижается температура гибкости мастики, и при $7000 \text{ см}^2/\text{г}$ она составляет 27°C , что на 10°C ниже, чем при использовании наполнителя с удельной поверхностью $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ [10-12].

При достижении максимальной тонкости помола и введении наполнителя в мастику при его различных концентрациях, наблюдается уменьшение температуры, при которой на пленке толщиной 3 мм образуется трещина при испытании ее на изгиб. При повышении концентрации тонкомолотого наполнителя до 12% температура гибкости уменьшается на 8°C и составляет 28°C .

Таким образом, повышение деформативности предлагаемой мастики при отрицательных температурах, очевидно, будет обеспечиваться за счет:

1. Изменения структуры дисперсионной среды в связи с опережающей стадией адгезии полимера по сравнению с ПАВ с активной поверхностью тонкодисперсного железистого наполнителя, что приведет к направленной ориентации нитей полимера, при этом повысится и вязкость, и эластичность мальтеновой составляющей КОМВ.

2. Уменьшения толщины пленок мастики, что обеспечивается снижением вязкости мастики и технологией ее нанесения на бетонную поверхность сооружения.

Список литературы:

1. Gokhman L.M. Theoretical principles of the bitumen structure and the role of asphaltenes // Amsterdam, Lausanne, New-York – Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo 2000, 40В p. 173-227.
2. Спиридонов Э.С., Духовный Г.С., Логвиненко А.А., Хоружая Н.В. Научные подходы к оценке качества продукции строительства транспортных объектов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2009. № 2. С. 113-116.
3. Спектор Э.М. Рулонные, кровельные и гидроизоляционные материалы на основе эластомеров: учеб. пособие. М.: АСВ, 2003. 127 с.
4. Духовный Г.С., Селицкая Н.В. Гидроизоляционные покрытия как элемент долговечности конструкции в современном строительстве // Инновационные материалы, технологии и оборудование для строительства современных транспортных сооружений: сб. ст. по материалам конференции / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Белгород, 2013. С. 161-165.
5. Клюев С.В., Авилова Е.Н. Мелкозернистый фибробетон с использованием полипропиленового волокна для покрытия автомобильных дорог // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 1. С. 37-40.
6. Хоружая Н.В. Мастика на основе комплексного органо-минерального вяжущего для гидроизоляции транспортных сооружений: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05/Хоружая Наталья Владимировна. Белгород, 2011. 23 с.
7. Лесовик Р.В., Клюев С.В. Техногенные пески для производства высококачественного фибробетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2012. № 8. С. 31-33.
8. Клюев А.В., Клюев С.В., Лесовик Р.В., Михайлова О.Н. Отходы горнодобывающих предприятий как сырье для производства мелкозернистого бетона армированного фибрами // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2010. № 4. С. 81-84.

9. Селицкая Н.В., Золотых С.Н. Совершенствование гидроизоляционных материалов для защиты искусственных сооружений // Технические науки - от теории к практике / Сб. ст. по материалам XXXVII междунар. науч.-практ. конф. № 8 (33). Новосибирск: Изд. «СибАК», 2014. С. 65-69.
10. Клюев С.В., Нетребенко А.В., Дураченко А.В., Пикалова Е.К. Фиброармированные композиты на техногенном сырье // Сборник научных трудов Sworld. 2014. Т. 19. № 1. С. 34-36.
11. Сухова Т.Н., Духовный Г.С., Хоружая Н.В. Инновационная технология в производстве битумных эмульсий // Строительные материалы. 2010. № 2. С. 30-31.
12. Хоружая Н.В. Исследование когезионных свойств битумно-полимерных мастик на основе отходов техногенного сырья // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов сборник докладов (XIX научные чтения). 2010. С. 276-278.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ ОТХОДА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

**Кашапов Р.Р., аспирант,
Красникова Н.М., канд. техн. наук, доц.,
Фахрутдинова В.Х., канд. хим. наук, доц.,
Хозин В.Г., д-р техн. наук, проф.**

*Казанский государственный архитектурно-строительный
университет*

Применение химических добавок, является одним из эффективных способов регулирования реологических и физико-механических свойств бетона. Из добавок к бетонам, нашедших наиболее широкое применение в производстве бетона и железобетона, на первом месте стоят пластифицирующие добавки. Объясняется это, высокой эффективностью данного вида добавок, отсутствием отрицательного действия на бетон и арматуру, а также доступностью и невысокой стоимостью.

Модификаторы могут быть синтезированы специально, или являться побочными продуктами других производств. Химические органические добавки являются продуктами органического синтеза целлюлозных соединений или переработки отходов лесохимии, целлюлозно-бумажной, химической и нефтехимической промышленности, агрохимии и др. [1]. Как правило, сырьем являются сульфированные меламинформальдегидные поликонденсаты, очищенные от сахаров лигносульфонаты, поликарбоксилаты и полиакрилаты [2], при этом следует отметить их высокую стоимость.

Таким образом, для уменьшения стоимости пластификатора целесообразно их заменить ароматическими отходами органической химии, тем более, что последние являются, как правило, трудноутилизуемыми токсичными продуктами.

Нами выбрана фенольная смола, являющаяся наиболее крупнотоннажным отходом, содержащим фенолы (фенольная смола совместного производства фенола и ацетона). В настоящее время ресурс фенольных соединений в составе этих отходов превышает 10 тыс. тонн в год. При совместном производстве фенола и ацетона (кумольный способ) образуется значительное (100-150 кг на 1 тонну фенола) количество фенольной смолы (фенольного остатка), которая не находит

квалифицированного применения и используется преимущественно в качестве топлива, что мало - эффективно и экологически опасно.

Состав фенольной смолы был определен хроматографическим способом в Центральной лаборатории ОАО «КазаньОргсинтез» РТ. Отход состоит, % масс.: фенол (5-10%), ацетофенол (15-20%), α – метилстирол (0,2-0,4%), димеры α -метилстирола (10-13%), кумилфенол (12-15%). Так же в составе содержится около 50% неидентифицированных соединений, тяжелых остатков и солей.

Известно, что традиционная схема синтеза химических добавок состоит из стадий: сульфирования, поликонденсации сульфомассы и ее охлаждения, нейтрализации и обязательной стадией - пеногашение. При этом, как правило, трудностью является выбор эффективного пеногасителя.

Авторы статьи разработали способ получения пластификатора из отходов производства фенола. Способ получения пластификатора, включает сульфирование фенольной смолы серной кислотой, охлаждение реакционной массы, двух стадийной нейтрализацией растворами метасиликата натрия и едкого натра. Сульфирование проводили на лабораторной установке (рис.1).

Сульфирование отхода производства фенола 92-98%-ой серной кислотой проводили при температуре 150-160 °С в течение 1,5-2,0 часов до полного завершения стадии сульфирования (до получения водорастворимой сульфомассы), охлаждение реакционной массы проводили до 60 °С при непрерывном перемешивании, нейтрализацию реакционной массы проводили при непрерывном перемешивании и непрерывном охлаждении с поддержанием температуры нейтрализации не выше 50 °С до достижения показателя рН среды $12 \pm 0,5$. Контроль полноты сульфирования осуществляли по растворимости реакционной массы в воде, по отсутствию маслянистых пятен на поверхности водного раствора пробы, по отсутствию характерного запаха органических примесей типа ацетофенола.

Предложенный способ позволил не только отказаться от стадии пеногашения, но и позволил отказаться от использования дорогого формалина при стадии поликонденсации.

Эффективность разработанного пластификатора оценивалась по ГОСТ 30459-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов». Образцы бетона изготавливались и испытывались в соответствии с ГОСТ 10180. В качестве вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5Н ОАО «Вольскцемент», имеющего активность 50,5 МПа и

нормальную густоту 25,5%. Для работы использовали щебень фракции 5-20 мм и строительный песок с модулем крупности 2,3. Разработанную добавку вводили в бетонную смесь в количестве 0,7% от веса цемента.

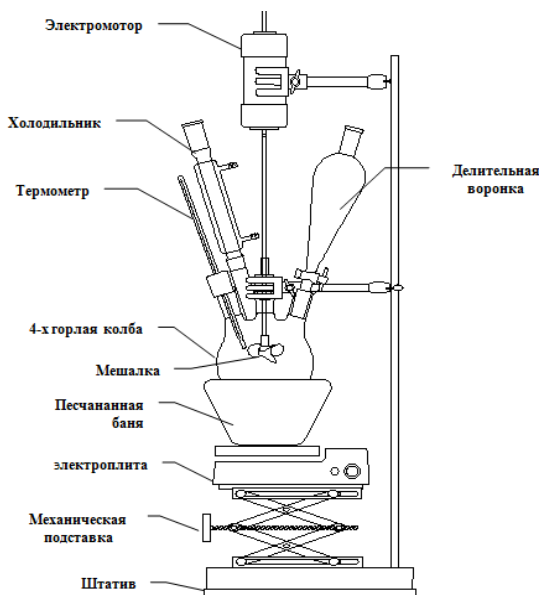


Рисунок 1 –Схема лабораторной установки

Воздуховлечение проверяли по компрессионному методу. Для сравнения использовали наиболее распространенную добавку С-3. Результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что разработанная добавка обладает одинаковым с С-3 пластифицирующим эффектом, и соответствует согласно критериям ГОСТ 24211-2008 к подклассу – суперпластифицирующая. Следует отметить, что воздуховлечение бетонной смеси незначительно выше состава с добавкой С-3, в состав которой входит пеногаситель.

Для эффективного использования суперпластификатора дополнительно проверили водоредуцирующий эффект (табл.2).

Из табл.2 видно, что разработанная добавка также относится к виду водоредуцирующих и не уступает по своим характеристикам, самому известному, отечественному суперпластификатору С-3.

Таблица 1–Результаты испытания разработанной добавки

Наименование состава	Плотность, кг/м ³	В/В, %	Подвижность, (см)	Масса образца, гр	Прочность, МПа в возрасте	
					Рсж ₁	Рсж _{тво}
Контрольный состав	2320	3	П1(2)	2355	6,7	25,8
С-3 (0,5%)	2310	3,1	П5(25)	2335	4,1	32,5
Разработанная добавка (0,7%)	2266	4,2	П5(25)	2340	4,9	29,2

Таблица 2–Результат испытания водоредуцирующего эффекта

Наименование состава	Плотность, кг/м ³	Подвижность, см	Водоредуцир. эффект
Контр. состав	2320	14	0
С-3 (0,5%)	2310	14	18,5
Разработанная добавка (0,7%)	2266	15	17,4

Описанный выше новый способ позволяет получать пластификатор с хорошими потребительскими характеристиками, используя вредные отходы производства, при этом параллельно решая экологические проблемы.

Список литературы:

1. Добавки в бетон. Справочное пособие. Под ред. Рамачандрена В.С. пер с англ. Розенберг Т.И. М. СК. 1988. с 575.
2. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. М.: Палеотип, 2006. С. 2.

ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ БЕЛГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ

**Класен В.К., д-р техн. наук, проф.,
Долгова Е.П., канд. техн. наук, ст. преп.,
Морозова И.А., канд. техн. наук, доц.**

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

**Долгов В.М., инженер, начальник цеха
ЗАО «Пикалевский цемент»**

1. Введение

Промышленность строительных материалов принадлежит к одному из крупнейших потребителей электроэнергии. Наиболее энергоемким и сложным технологическим процессом является обжиг цементного клинкера. Расход энергии на процесс спекания составляет более 80% от общих затрат. В связи с этим работы, направленные на экономию топлива, являются важной народно-хозяйственной задачей. Рациональный способ решения поставленной задачи заключается в использовании техногенных материалов в качестве сырьевого компонента, которые уже подверглись воздействию высокой температуры в процессе производства основного продукта и содержат в своем составе низкоосновные силикаты кальция, а также содержащих горючие вещества. Кроме экономии энергоресурсов использование техногенных материалов обеспечит улучшение экологической обстановки и предотвратит дальнейшее загрязнение окружающей среды веществами, содержащимися в отходах или образующимися в результате их хранения [1-4].

В Белгородской области развиты металлургическая промышленность и производство сахара, что сопряжено с накоплением техногенных отходов в виде сталеплавильных шлаков Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) и дефеката, которые могут быть использованы для производства цемента. В связи с этим целью данной работы является исследование возможности получения качественного цемента на основе вышеуказанных техногенных материалов.

2. Характеристика исходных материалов и сырьевой смеси

В данной работе использовались следующие материалы: дефекат – отход Дмитротарановского сахарного завода, шлак Оскольского электрометаллургического комбината, белгородская глина, бокситы архангельского месторождения. Соотношение и состав исходных

компонентов и сырьевой смеси представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исходных компонентов и сырьевой смеси, % масс

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП
Дефекат 76,03%	1,81	0,48	0,27	48,2	1,24	0,63	0,02	46,5
Шлак ОЭМК8,16%	18,2	3,39	18,1	38,8	8,91	0,1	0,01	10,4
Глина 14,93%	67,4	13,6	5,40	2,20	0,02	0,02	1,78	7,49
Бокситы 0,88%	16,7	50,3	10,9	0,36	0,66	0,66	1,04	18,3
Сырьевая смесь	13,3	3,15	2,64	40,50	1,71	0,51	0,30	37,8
	Модульная характеристика					КН	n	p
						0,92	2,3	1,2

Дефекат (фильтрационный осадок) получается при взаимодействии сахаров диффузионного сока с известью и диоксидом углерода и представляет собой тонкодисперсный порошок. Дефекат в основном состоит из CaCO₃. Кроме того, в его составе присутствуют около 8,6% органических веществ: пектиновые и азотистые соединения, органические кислоты, нерастворимые сахара кальция и магния и др.

Шлак ОЭМК представлен следующими фазами C₂SH(A), γ-C₂S, C₇MS₄, C₃MS₃, C₂(AM)S₂, MgO, FeOиFe₂O₃. Учитывая значительное содержание в шлаке CaO, SiO₂ и Fe₂O₃, он может частично заменить карбонатный и силикатный компоненты полностью – железистую добавку.

Глина представлена в основном алюмосиликатами. Основными минералами являются кварц SiO₂, монтмориллонит Al₂O₃·4SiO₂·nH₂O и щелочесодержащий калиевый полевой шпат K₂O·Al₂O₃·6SiO₂. Как видно, в шлаке и глине мало оксида алюминия, отношение SiO₂/Al₂O₃, при норме ≤ 4, равно, соответственно, 5,4 и 5,0, и поэтому для получения оптимального состава сырьевой смеси необходима алюмосодержащая добавка.

Боксит с содержанием 50,3% Al₂O₃ использовался для повышения содержания Al₂O₃ в сырьевой смеси. Фазовый состав боксита представлен гидроксидом Al₂O₃·3H₂O, бемитом AlOОН, каолинитом Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O и Fe₂O₃.

Из данных компонентов была приготовлена сырьевая смесь традиционного состава для получения обычного портландцементного клинкера с $KH = 0,92$; $n = 2,3$; $p = 1,2$.

3. Исследование реакционной способности сырьевых смесей

Физико-химические процессы, протекавшие при нагревании сырьевой смеси до 1450°C , исследовались дифференциально термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) анализами. По данным ДТА (рис.1) в интервале температур $210\dots440^{\circ}\text{C}$ на кривой смеси наблюдается экзоэффект,

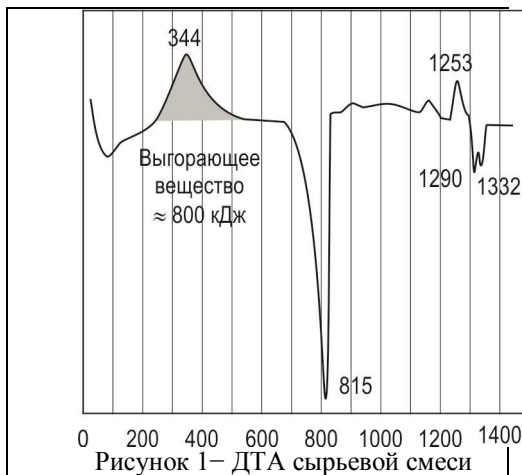
характеризующий выгорание органических веществ с выделением около 800 кДж/кг сырьевой смеси, вносимых дефекатом. В пересчете на кг клинкера это составит около 1200 кДж или 40 кг условного топлива.

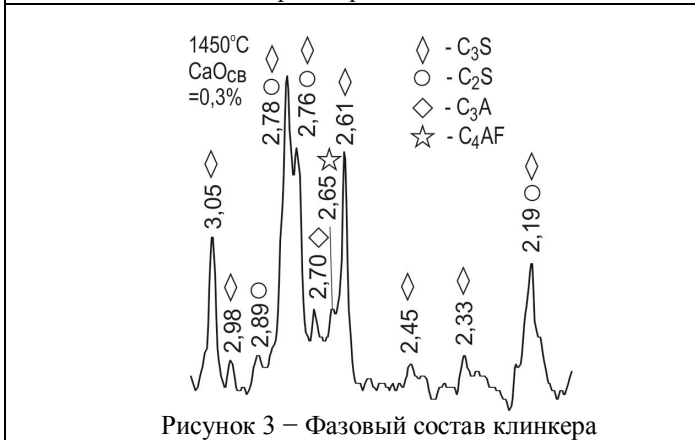
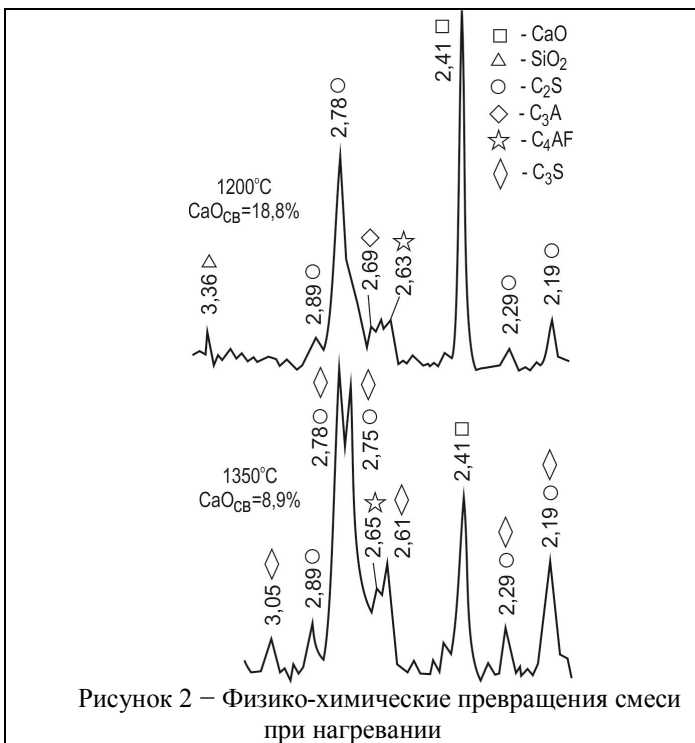
Температура

декарбонизации CaCO_3 составила 815°C . При температуре 1253°C наблюдается экзоэффект синтеза белита, затем два эндоэффекта, обусловленных при 1290°C плавлением шлака и при 1332°C образованием клинкерного расплава.

Реакционная способность сырьевых смесей определялась по интенсивности процесса минералообразования при 1200 и 1350°C , характеризующейся содержанием свободного CaO и фазовым составом спеков. Для этого из сырьевой смеси, предварительно растертой до полного прохождения через сито №008, формовались таблетки по 2 г , которые обжигались до соответствующей температуры. В спеках были определены содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ спиртово-глицератным методом и фазовый состав – рентгенофазовым анализом. Результаты анализа приведены на рис.2.

При температуре 1200°C содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в спеке исследуемой смеси равно $18,8\%$, следовательно, при этой температуре отсутствует алит, что подтверждается РФА и теоретическими положениями.





В то же время на рентгенограммах четко проявляются дифракционные максимумы C_2S (2,89Å), C_3A (2,69Å) и C_4AF (2,63Å) и остаточный SiO_2 (3,36Å).

С появлением при 1300°C клинкерного расплава возрастает интенсивность процесса минералообразования. Практически в 2 раза, до 8,9%, уменьшается содержание $CaO_{св}$ (2,41Å), появляются отражения C_3S (3,05Å) и существенно возрастает доля C_2S (2,89Å).

4. Обжиг цементного клинкера

Обжиг цементного клинкера выполнялся в лабораторной печи при температуре 1450°C с выдержкой 40 минут. Содержание $CaO_{св}$ в клинкере составило 0,3%. Фазовый состав клинкера представлен основными минералами C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF (рис.3). Приведенные данные сопоставимы с результатами петрографического анализа, которые соответственно имеют следующие значения: $C_3S=64,3\%$; $C_2S=18,8\%$; $C_3A+C_4AF=16,9\%$ и близки к расчетным данным, полученным на основе химического анализа: $C_3S = 62\%$; $C_2S = 14,8\%$; $C_3A = 12,9\%$; $C_4AF=6,2\%$. Оксидный состав клинкера при этом равен: $CaO=65,1\%$; $SiO_2=21,4\%$; $Al_2O_3=5,07\%$; $Fe_2O_3=4,25\%$; $MgO=2,75\%$; $SO_3 = 0,82\%$, а модульная характеристика будет: $Kn=0,92$; $n=2,3$; $p=1,2$. Таким образом, на основании техногенных отходов дефеката и шлака ОЭМК можно получить клинкер традиционного минералогического состава. Наличие горючего вещества в дефекате и некарбонатного CaO в шлаке обуславливает до 20% экономии тепла при обжиге клинкера.

5. Гидравлическая активность клинкера

Гидратационную активность клинкера определяли по принятой методике в малых образцах. Клинкер размалывали до прохождения через сито № 02. Затем домалывали с 5% гипса в лабораторной мельнице до удельной поверхности $300 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$. Для исследования прочности изготавливали образцы размером $1,41 \times 1,41 \times 1,41 \text{ см}$ с $V/C = 0,27$. Для сравнения в таких же условиях испытывался промышленный цемент с известной прочностью по ГОСТ 310.4-85, равной 56 МПа. На основании этих данных пересчитывалась прочность исследуемого цемента к условиям ГОСТ 310.4-85, которые показали следующие прочностные результаты в соответствующие сроки твердения: через 2-е суток – 18 МПа и через 28-м суток – 52 МПа. Таким образом, на основе техногенных отходов дефеката и шлака ОЭМК можно получать цемент марки 500.

6. Выводы

1. Техногенные отходы сахарного производства – дефекат и металлургической промышленности – шлаки ОЭМК Белгородской

области могут быть сырьем для получения качественного цемента марки 500.

2. Использование этих отходов позволит получить до 20%экономии топлива на обжиг клинкера.

Список литературы:

1. Кузнецова Т.В. Проблемы широкого использования вторичных материальных ресурсов в цементной промышленности // Цемент. 1985. № 8. С. 1-3.
2. Klassen V. Synthese des niedrigbasischen Klinkers durch Verwendung der Schlackeabfalle und Herstellung des hochwertigen Mischzements /V. Klassen, P. Shuravlev // 14 Int. Baustofftagung (ibaasil). 2000. S.189-196.
3. Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Техногенные материалы в производстве цемента. Белгород: Из-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2008. 125 с.
4. Дроздов А.А. Шилова И.А., Классен В.К., Текучева Е.В. Характеристика шлака Оскольского электрометаллургического комбината // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. № 10. С. 344.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ КРУПНЫХ ЗЕРЕН КВАРЦА, СОДЕРЖАЩИХСЯ В СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ, НА ПАРАМЕТРЫ РАБОТЫ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ И КАЧЕСТВО ЦЕМЕНТА

Кобзева Н.С.,

Мишин Д.А., канд. техн. наук, доц.

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

В настоящее время цементная промышленность испытывает недостаток качественных сырьевых ресурсов в связи с их выработкой. В разрабатываемых карьерах стали чаще появляться кварцевые включения. Они являются нежелательными примесями. Поэтому в приготавливаемой сырьевой смеси необходимо контролировать размер и содержание зерен кварца. Превышение допустимых норм их приводит при обжиге к снижению качества получаемого цемента, ухудшению технико-экономических показателей работы печи, увеличению расхода топлива на обжиг, сходу обмазки, снижению стойкости футеровки и повышению температуры в зоне спекания; а так же вызывает клинкерное пыление [1].

По данным БуттаЮ.М. [2] считается, что количество крупных зерен SiO_2 (> 90 мкм) в сырьевой смеси следует ограничивать до 0,5-1%, по данным Тейлора Х. считается, что на обжигаемость сырьевой смеси воздействуют зерна кварца размером более 44 мкм [3]. Из собственного производственного опыта ЗАО «Осколцемент», который вынужден работать на сырье с включениями кварцита, контролирует содержание в шламе крупных зерен кварца, так чтобы количество частиц размером более 80 мкм не превышало 1,2% [4].

Таким образом, до настоящего времени нет единого мнения о предельном размере зерен кварца, который бы не приводили к технологическим осложнениям в работе вращающихся печей и не сказывается отрицательно на свойствах портландцемента. Поэтому целью работы является определить предельно допустимый размер кварцевых зерен в сырьевой смеси.

Принято считать, что отрицательное влияние крупных зерен кварца вызвано их химической инертностью и большими размерами. В результате этого они могут остаться в клинкере в виде свободного, не прореагировавшего SiO_2 . Это приведет к повышению КН обжигаемой смеси и готового клинкера, который описывается известной формулой [2]:

$$KH = \frac{CaO - CaO_{св} - 1,65 Al_2O_3 - 0,35 Fe_2O_3}{2,8(SiO_{2общ} - SiO_{2св})} \quad (1)$$

где CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 – содержание оксидов в анализируемом образце;
 $SiO_{2общ}$ – содержание оксида в анализируемом образце;
 $SiO_{2св}$ – количество неусвоенных крупных зерен кварца.



Рисунок 1 – Воздействие крупнозернистого кварца (> 80 мкм) на удельный расход условного топлива и содержание $CaO_{св}$ в клинкере на ЗАО «Осколцемент»

Поэтому сырьевые смеси с крупными зернами кварца являются труднообжигаемыми. Это подтверждается данными, полученными во время работы ЗАО «Осколцемент». За 2003-2006 гг. увеличение содержания в шламе крупных зерен кварца размером более 80 мкм с 0,5 до 2% приводит к повышению удельного расхода условного топлива на обжиг клинкера с 196 до 217 кг на тонну клинкера и увеличению содержания в клинкере $CaO_{св}$ с 0,1 до 1,1% (рис. 1). Значение квадрата коэффициента корреляции K_{xy}^2 между удельным расходом условного топлива и количеством крупных зерен кварца за май-август 2013 год составляет 0,56, что свидетельствует о наличии зависимости между ними. Относительно невысокая величина K_{xy}^2 объясняется влиянием на расход топлива других факторов: технологического состояния печи, теплообменников и холодильника, а так же изменением фракционного состава крупных зерен кварца.

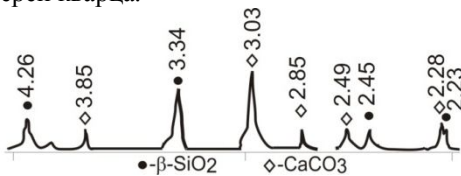


Рисунок 2 – Рентгенограмма нерастворимых остатков клинкеров на ЗАО «Осколцемент» (в пробу из-за недостаточного еколичества был добавлен реактив $CaCO_3$)

Можно предположить, что в результате химической инертности и большого размера кварцевых зерен часть их не будет вступать в реакцию синтеза силикатов и останется в свободной форме. Отсюда следует наличие зависимости между

количеством нерастворимого остатка, представляющего собой остаточную часть непрореагировавших крупных зерен кварца в клинкере, и содержанием крупных зерен кварца в шламе. Чем выше содержание крупных зерен кварца в шламе, тем должен быть выше нерастворимый остаток в клинкере. Нерастворимый остаток содержит исключительно фазу β -кварца ($d_A=4,26; 3,34; 2,45; 2,28$), что подтверждается результатами рентгенофазового анализа проб собранных в течение месяца работы предприятия ЗАО «Осколцемент» и смешанных, из-за недостаточного количества, для проведения РФА с реактивом CaCO_3 (рис. 2). Но по данным заводской лаборатории ЗАО «Осколцемент» такой зависимости не существует (табл. 1).

Таблица 1 – Изменение количества нерастворимого остатка в промышленных клинкерах в зависимости от содержания крупных зерен кварца в шламе

Параметр	Содержание крупных зерен кварца (>80 мкм) в шламе, %						
	1,04	0,97	0,93	0,86	0,8	0,56	0,46
Нерастворимый остаток, %	0,05	0,08	0,02	0,16	0,15	0,03	0

Отсутствие взаимосвязи между количеством нерастворимого остатка в клинкере и содержанием крупных зерен кварца в шламе можно объяснить изменением параметров работы печей, связанных с увеличением или сокращением подачи топлива на обжиг, в связи с тем, что должен выпускаться клинкер с $\text{CaO}_{\text{св}}$ менее 1%. Так же на скорость химического взаимодействия между CaO и SiO_2 сильное влияние оказывает размер частиц последнего [2].

Для определения предельно допустимого размера крупных зерен кварца в сырьевой смеси проводили исследовательскую работу, в которой использовали шламы и сырьевые компоненты ЗАО «Осколцемент» (табл. 2). Средний фракционный состав крупных зерен кварца, содержащихся в шламе ЗАО «Осколцемент», определенный путем визуального подсчета их в остатках на ситах № 008, 020, 030, 050 и 070 при анализе более 600 проб шлама представлен в таблице 3. Теперь необходимо установить какая из присутствующих в шламе фракций негативно влияет на процессы синтеза клинкера.

Таблица 2 – Химический состав использованных в работе материалов ЗАО «Осколцемент»

Материал	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	ППП	прочие	R_2O	КН	n	p
шлам	3,7	43,12	14,3	2,73	34,5	0,95	0,7	0,9	2,22	1,35
мел	0,48	53,85	1,86	0,29	42,19	0,31	1,02	-		

огарки	3,56	1,73	14,04	69,08	0	11,59	0	-		
бокситы	44,22	1,55	21,68	12,17	19	1,07	0,31	-		
глина	13,28	1,39	69,14	5,02	7,96	0,93	2,28	-		

Таблица 3 – Гранулометрическая характеристика крупных зерен кварца в шламе, %

№ п.п	Размер фракций, мкм						Суммарное содержание кварцевых зерен в сырьевой смеси, %
	0-80	80-200	200-300	300-500	500-700	>700	
1	83-87*	5-7	5-7	1,5-2	0,2-0,3	<0,29	6,8-9,6
2*	не учтено	42	43	12	1,5	<1,5	0,8-1,6

Примечания: *- определяли методом Ритвельда по РФА в пробе высушенного остатка прошедшего через сито № 008; **- процентное содержание между фракциями крупных зерен кварца в шламе (п.1) без учета фракции 0-80 мкм, которая на заводе не принимается во внимание

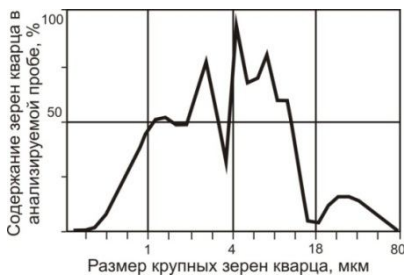


Рисунок 3 – Гранулометрический состав зерен кварца фракции 0-80 мкм

Фракция размером менее 80мкм не влияет из-за малой размерности на обжигаемость шлама, так как она содержит до 90% частиц размером около 12 мкм (рис. 3). Поэтому количество ее в шламе не контролируется на заводе.

Другими преобладающими фракциями кварца в заводском шламе являются фракции размером: 80-200 и 200-500 мкм (табл. 3, №2).

В экспериментах в качестве крупных зерен кварца использовали измельченный и рассеянный по фракциям 80-200 и 315-630 мкм вольский песок, применяемый для физико-механических испытаний (ГОСТ 6139-2003).

Различные фракции кварца по-разному влияют на скорость усвоения свободного оксида кальция при получении клинкера. Для изучения кинетики усвоения $CaO_{св}$ в высушенный заводской шлам вводили дополнительно 1,5 и 3% крупных зерен кварца фракций 80-200 мкм и 315-630 мкм. Бокситы, глина, мел и огарки (табл. 2) вводили для корректировки КН и клинкерных модулей до первоначальных значений бездобавочного шлама ($КН=0,9$; $n=2,22$; $p=1,35$). Приготовленные образцы обжигались в печи с карбидкремниевыми нагревателями при

температурах 1100, 1200, 1300, 1400°C с изотермической выдержкой 10 минут.

Увеличение количества содержащихся в шламе крупных зерен кварца фракции 80-200 мкм с 1,5% до 3% не сказывается существенно на скорости усвоения свободного оксида кальция (табл. 4). Присутствие в сырьевой смеси крупных зерен кварца фракции 315-630 мкм приводит к сильному замедлению процессов минералообразования (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние размера и количества фракций крупных зерен кварца, содержащихся в шламе, на количество $\text{CaO}_{\text{св}}$ при различных температурах, %

№	Содержание кварца в шламе, %	Фракция кварца, мкм	Температура обжига, °С			
			1200	1300	1350	1400
1	–	–	23	5,5	2,6	2
2	1,5	80-200	24,6	5,8	2,7	1,9
3	3	80-200	15,8	8,6	3,4	2
4	3	315-630	-	-	10,4	5,9

Эти результаты подтверждаются данными нерастворимых остатков клинкеров (табл. 5). Действительно 1,5% содержащихся в сырьевой смеси зерен кварца фракций 80-200 и 315-630 мкм полностью усваиваются при обжиге сырьевых смесей. В то время как при обжиге сырьевой смеси с 3% зерен кварца фракции 315-630 мкм в клинкере остается 0,74% нерастворимого остатка, т.е. половина введенных в шлам крупных зерен кварца не участвует в реакциях синтеза. При учете нерастворимого остатка, который представляет собой не прореагировавший SiO_2 , КН полученного клинкера увеличивается с 0,9 до 0,93.

Таблица 5 – Влияние крупности зерен кварца на количество нерастворимого остатка в клинкере ($T_{\text{обж}}=1400^\circ\text{C}$, 90 мин)

№	Содержание кварца в сырьевой смеси, %	Фракция кварца, мкм	Количество нерастворимого остатка в клинкере, %	КН клинкера с учетом нерастворимого остатка
1	0	0	0,00	0,90
2	1,5	80-200	0,09	0,90
3	1,5	315-630	0,05	0,90
4	3	315-630	0,74	0,93

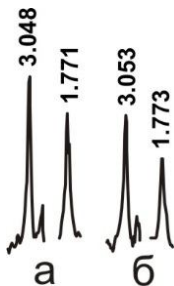


Рисунок 4 – Воздействие крупных зерен кварца, содержащихся в шламе, на интенсивность отражений алита. Клинкеры получены обжигом шлама: а–без кварца (образец №1, табл. 6), б–с 3% кварца 315-630 мкм (образец №4, табл. 6)

Наличие 1,5-3% крупных зерен кварца фракции 80-200 мкм в шламе не снижает прочность на сжатие получаемых клинкеров (табл. 6). А при обжиге сырьевых смесей с 3 % крупных зерен кварца фракции 315-630 мкм прочность на сжатие снижается на 37,5% с 109,4 до 68,4 МПа (табл. 6). Клинкеры, полученные обжигом сырьевых смесей с крупными зернами кварца, характеризуются гломеробластической структурой. Образование такой структуры и снижение количества алита (рис. 4, табл. 7) в клинкере является причиной снижения прочностных характеристик получаемых цементов.

Таблица 6 – Воздействие крупных зерен кварца, содержащихся в шламе, на активность получаемых клинкеров, МПа ($T_{\text{обж}}=1400^{\circ}\text{C}$, 90 мин)

№	Содержание крупных зерен кварца в шламе, %	Фракция кварца, мкм	Возраст образцов, сут.		
			2	7	28
1	–	–	32,6	78,9	109,4
2	1,5	80-200	33,9	76,8	109,1
3	3	80-200	31,7	75,8	108,5
4	3	315-630	27,1	57,8	68,4

Таблица 7 – Воздействие крупных зерен кварца, присутствующих при обжиге шлама, на минералогический состав клинкеров

№	Содержание зерен кварца в шламе, %	Фракция кварца, мкм	Минералогический состав клинкеров			КН по петрографии
			алит	белит	пром.вещ	
1	0	–	58	21	21	0,89
2	1,5	80-200	55	24	21	0,88
3	3	80-200	53	27	20	0,87
4	3	315-630	43	37	20	0,82

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что наличие в шламе до 3% крупных зерен кварца фракции 80-200 мкм практически не снижает скорость процессов усвоения $\text{CaO}_{\text{св}}$ и не сказывается на прочности получаемого цемента. Наличие в шламе крупных зерен кварца размером более 200 и особенно 315 мкм

мкм приводит к технологическим осложнениям в работе печей и снижает качество получаемого клинкера. Поэтому на заводе необходимо контролировать не только количество зерен кварца в шламе, но их размер.

Выводы:

1. Шламы с крупными зернами кварца являются труднообжигаемыми, так как КН их при обжиге повышен вследствие того, что крупные зерна кварца фракции 315-630 мкм не полностью вступают во взаимодействие с компонентами обжигаемой смеси.
2. Наличие в шламе крупных зерен кварца фракции 80-200 мкм мало сказывается на усвоении оксида кальция при обжиге шлама и не приводит к снижению прочности на сжатие получаемого цемента.
3. Наличие в шламе крупных зерен кварца фракции 315-630 мкм приводит к замедлению процессов минералообразования и снижению прочности на сжатие получаемого клинкера на 37,5% с 109,4 до 68,4 МПа. Поэтому на заводах необходимо контролировать количество крупных зерен кварца фракции размером более 200-315 мкм

Список литературы:

1. Текучева Е.В., Дроздов А.А. Совершенствование контроля содержания кварца в печном шламе на ОАО «Осколцемент» // Цемент и его применение. 2006. № 6. С. 47-49.
2. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М.Сычев, В.В.Тимашев; под ред. Тимашева В.В. Высш. школа, 1980. 473 с.
3. Тейлор Х. Химия цементов. М.: Стройиздат, 1960.
4. Гузь В.Л., Текучева Е.В., Зиновьева Г.А. Основная тенденция развития технологического контроля процесса производства цемента на ОАО «Осколцемент» // Доклад Междунар. конгресс. «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии». Белгород, 2003. Вестник БГТУ, 2003. № 5. С. 93-95.

АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СТЕКЛОМЕГНЕЗИТА В СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ

Комарова Н.Д., канд. техн. наук, доц.

*Северо-Кавказский филиал Белгородского государственного
технологического университета им В.Г. Шухова*

Сталкиваясь с проблемой оптимизации затрат в строительстве любой собственник заинтересован в сокращении сроков монтажа и снижении расходов на внутреннюю отделку помещений. Особенно это касается зданий коммерческого назначения, где очень важно сдать объект не сорвав сроки, предоставив конечному потребителю качественную отделку и при этом учесть индивидуальность каждого помещения.

В последнее время большое применение находит такой строительный материал как стекломагнезитовый лист по широте области применения не имеет аналогов на строительном рынке. СМЛ широко применяется в Китае, США, Японии, Англии, а теперь все сильнее завоевывает симпатии строителей и в России, вытесняя такой привычный нам материал, как гипсокартон. Стекломагнезитовый лист состоит из: древесной стружки (15%), оксида магния $[MgO]$ (40%), хлорида магния $[MgCl_2]$ (35%), перлита $[SiO_2]$ (5%) (вулканическое стекло), мелкой стеклоткани (1%), связующих композиционных материалов (4%). Стекло-магнезитовый лист имеет белый цвет, армирован стеклотканью, на 40% легче ГВЛ, гибкий, прочный, огнеупорный, высокопрочный, влагостойкий, гладкий. Отличный материал для монтажа стен, перегородок, используется для отделки потолочных плит, может быть использован для отделки пожарных выходов.

При обработке поверхности листа могут применяться различные виды шпаклевок, красок, клеев. Поверхность готова к покраске, к наклейке обоев и алюминиево-композитных панелей, шпона, пластика, ДСП, керамической плитки, стеклянной и зеркальной плитки, что дает свободу для фантазии дизайнера.

Технические характеристики СМЛ Плотность – 0.94 г/см^3 . Сила сопротивления на изгиб в сухом состоянии – 16 МПа. Сила сопротивления на изгиб во влажном состоянии – 22 МПа.

Изменение формы во влажном состоянии – не более 0,34%. Сокращение размера при воздействии высоких температур – не более 1%. Водонепроницаемость – водостойкий. Устойчив к влаге и

плесневым грибкам. Огнеупорность – при толщине листа 6мм он способен удерживать огонь в течение двух часов, выдерживает нагрев до 1200 градусов. Цвет – белый. Размер листа 1220 x 2500 мм.

Стекло-магнезитовый лист СМЛ используется:

для отделки потолочных, стеновых поверхностей, колонн, возведения стен в помещении, для изготовления полов и потолков,

для изготовления конструкций крыш, для обшивки мансард и чердачных помещений,

для изготовления щитов опалубки и рекламных щитов, для закрытия строительных проемов,

для ограждения различных площадок, для строительства каркасно-щитовых домов.

Это надежная основа для любого покрытия, в том числе и для облицовочной плитки. Материал идеально подходит для отделки душевых, саун, бассейнов, так как лист способен выдерживать высокую влажность, перепады температуры и открытый огонь.

Этапы производства стекломagneзиевых листов. Прокатывание на станке, Формовка, Ламинирование, Хранение, Галогенирование, Промывка, Сушка, Корректировка размеров, Конечная обработка, снятие фаски, Упаковка.

Состав и технология изготовления СМЛ определяют его уникальные свойства.

Стекломагнезитовый лист является стойким огнеупорным материалом и относится к категории НГ (негорючие), что подтверждено несколькими сертификатами: GB/T19001-2000 и ISO9001:2000. Высокая огнестойкость СМЛ предотвращает возгорание и дальнейшее распространение огня при пожаре. По классификации распространения пламени и дыма СМЛ присужден Класс 1 или Класс А. Высокое огнестойкое качество СМЛ: до появления стекломagneзиевых листов смл, на рынке не существовало аналогичного отделочного и строительного материала с подтвержденными по ГОСТ 30244-94 характеристиками НГ (негорючий). Стекломагнезитовый лист удовлетворяет так же требованиям СНиП 21-09-07 (о пожарной безопасности зданий).

Стекломагнезитовый лист является влагостойким и водонепроницаемым материалом, это позволяет ему не разбухать и не деформироваться при длительным воздействием воды. СМЛ не теряет своих свойств даже после 100 (ста!) дней полного погружения в воду. Использование стекломagneзиевого листа в банях, бассейнах, душевых и любых других помещениях с повышенной влажностью гарантирует сохранение прочности конструкции и качества поверхности листа.

Высокая водостойкость СМЛ в купе с небольшим весом листа смл, простым монтажом, легкой обработкой и привлекательной ценой, обеспечивают огромную экономическую эффективность применения стекломагниевого листа.

Стекломагний является материалом с очень высокой прочностью. Прочность листов СМЛ на изгиб в сухом состоянии составляет не менее 16 МПа (для сравнения, у ГКЛ - 2 МПа). По прочности и гибкости СМЛ превосходит все стеновые материалы. Такие высокие характеристики позволяют вбивать в СМЛ гвозди (даже при помощи пневмопистолета, что существенно экономит время), вкручивать саморезы и даже повторно использовать листы. СМЛ совершенно не разрушается при транспортировке и позволяет изготавливать конструкции любой сложности. Высокая прочность СМЛ в купе с небольшим весом листа смл, простым монтажом, легкой обработкой и привлекательной ценой, обеспечивают огромную экономическую эффективность применения стекломагниевого листа.

Стекломагний обладает очень высокой гибкостью. В отличие от ГКЛ, который легко ломается при искривлении, стекломагний, благодаря армирующей стеклоткани, может гнуться с радиусом кривизны до 3 (трех!) метров. Это позволяет применять СМЛ при строительстве и отделке криволинейных поверхностей и существенно уменьшить вероятность перелома листа при переносе и монтаже.

Стекломагний является отличным звуко- и теплоизолирующим материалом. Он может успешно применяться в качестве изоляционного материала для наружной и внутренней отделки, с возможностью нанесения на него различных, декорирующих покрытий. СМЛ пригоден для теплоизоляции любых помещений, оконных откосов, подоконников, душевых, саун. Отлично подходит для звукоизоляции жилых и нежилых помещений любого типа, кинозалов и студий (в комбинации с другими современными звукоизоляционными материалами).

Стекломагний не содержит в своем составе вредных ядовитых веществ (асбест, фенолы, смолы), не имеет запаха и не выделяет вредных токсичных веществ даже при сильном нагреве. В состав СМЛ входят только экологически чистые компоненты, совершенно не содержащие вредных веществ. Антисептические свойства компонентов, составляющих стекломагний, предотвращают образование плесени и грибковых культур. При работе с СМЛ практически не образуется пыль. СМЛ Премиум класса при

испытаниях и сертификации показал высочайшие показатели на такие характеристики как, негорючесть, экологичность, прочность на изгиб, морозостойкость, водостойкость, термостойкость, ударная прочность и ряд других параметров. В поддержку качества СМЛ Премиум говорит тот факт, что РОСТЕСТ Москвы присвоил СМЛ Премиум листу высшую категорию качества товара на рынке РФ с правом соответствующей маркировки знаком качества, это факт подтвержден Аттестатом и внесен в реестр под номером 02-08-004 от 26 декабря 2006 года.

Лист смл отлично пилится, легко сверлится, годится для забивания гвоздей (даже пневмопистолетом), очень просто фрезеруется и при всем при этом сохраняет свои твердые и гибкие качества. Провести раскрой стекломатного листа тоже достаточно просто – достаточно лишь надрезать стеклоткань гладкой стороны листа смл и отломить по месту надреза. Крепление СМЛ к каркасу из металла или дерева осуществляется по аналогии с принципами крепления гипсокартона. Обе поверхности листа смл (гладкая и шероховатая) рабочие. На каждую из них можно наносить любые лакокрасочные покрытия, штукатурки, пластики, СМЛ лист может быть ламинирован (бумагой, деревом, ПВХ), к СМЛ листу прекрасно клеятся любые типы плитки и обоев.

Панель отделочная Акватон-СМЛ – это антивандальная панель на основе негорючего материала. Представляет собой стекломатный лист с плотным акриловым слоем. Идеально подобранный состав обеспечивает огнеупорность, влагостойкость, звукоизоляцию, высокую прочность (плотность не менее 1000 кг/м³), не поддается гниению и появлению грибков, что обеспечивает высокие санитарные характеристики. Используются во всех областях ремонта и отделки. Очень удобны при монтаже перегородок, отделки стеновых и потолочных поверхностей.

Идеально подходят для ремонта торговых, развлекательных, гостиничных и ресторанных комплексов, промышленных и жилых помещений, помещений социального назначения. Применяются вместе со стыковочным профилем. Панели сертифицированы службой пожарного надзора и рекомендованы в административных, детских и лечебных учреждениях.

Список литературы:

1. Современные строительные материалы и товары: Справочник / Авт. сост. И. Михайлова, И. Васильев, К. Миронов. М.: Эксмо, 2007. 576 с.

- Барташевич А.А.
2. Гипсокартон и другие современные строительные материалы. Технология работ. Рыженко Валентина
 3. Отделочные материалы в строительстве. Тихомирова Т.Е.

ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ КЛИНКЕРА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТА

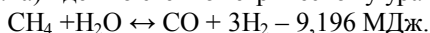
Коновалов В.М., канд. техн. наук, доц.,
Бандурин А.А., аспирант,
Гелич В.А., студент

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

Цементное производство потребляет большое количество материальных и энергетических ресурсов. Основным и самым энергоемким процессом в производстве цемента является обжиг клинкера.

Решение проблемы экономии энергоресурсов на действующих производствах и развитие малозэнергоемких принципиально новых технологий обжига цементных сырьевых материалов является в настоящее время актуальной и становится возможным с применением метода химической регенерации тепла (ХРТ).

Особенностями метода ХРТ является использование теплоты химической конверсии углеводородного топлива в процессах рекуперации тепла [1,2]. Пароводяная конверсия (при расчете на 1 м³ метана) идет по стехиометрическому уравнению:



Процесс конверсии обладает высоким хладоресурсом, являющимся результатом проведения процессов нагрева, испарения и перегрева смеси воды и метана. В диапазоне от 0°С до 800°С он составляет $\Delta\text{H}_{\text{физ}}=3,2$ МДж/кг смеси. Химический хладоресурс, равный теплоте реакции, составляет $\Delta\text{H}_{\text{хим}} \approx 6,1$ МДж/кг смеси. Т.о. полный хладоресурс

$$\Delta\text{H}_{\Sigma} = \Delta\text{H}_{\text{физ}} + \Delta\text{H}_{\text{хим}} = 9,3 \text{ МДж/кг смеси.}$$

Именно это обстоятельство, а также высокая работоспособность (эксергия) вновь полученного газообразного топлива позволяют рассматривать применение углеводородных топлив с термохимическим преобразованием для возможности реализации более эффективного охлаждения клинкера и повышение энергетического уровня топлива [3].

Использование «вторичного» тепла от клинкера, выходящего из вращающейся печи в процессе получения синтез газа,

обусловливает создание сильно восстановительных условий на момент охлаждения клинкера.

Большинство исследователей оценивали воздействие восстановительной среды только непосредственно при обжиге клинкера. В связи с этим весьма актуальными являются исследования воздействия восстановительной среды на охлаждение клинкера при температурах, когда его фазы уже закристаллизованы.

Для проведения эксперимента была приготовлена сырьевая смесь, состав которой представлен в таблице 1. Избыток оксида кальция в ее составе должен был способствовать получению алитовой фазы не стехиометрического состава, стабилизированной CaO.

Таблица 1 – Химический состав и модульные характеристики сырьевой смеси

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO _{св}	КН	n	p
68,0	20,0	4,7	6,8	2,4	1,03	1,8	0,7

Обжиг производился в муфельных печах при температуре 1450°C.

Рентгено-фазовый анализ обожженных клинкеров показал четко зафиксированные характеристические пики алита, белита, алюмоферритных фаз и CaO (рис. 1).

Содержание свободного CaO в спексах составило 0,6%. Учитывая, что расчетное содержание CaO в опытном клинкере составляет 2,4%, можно предположить, что часть оксида кальция вошла в твердые растворы силикатов сверх стехиометрического состава.

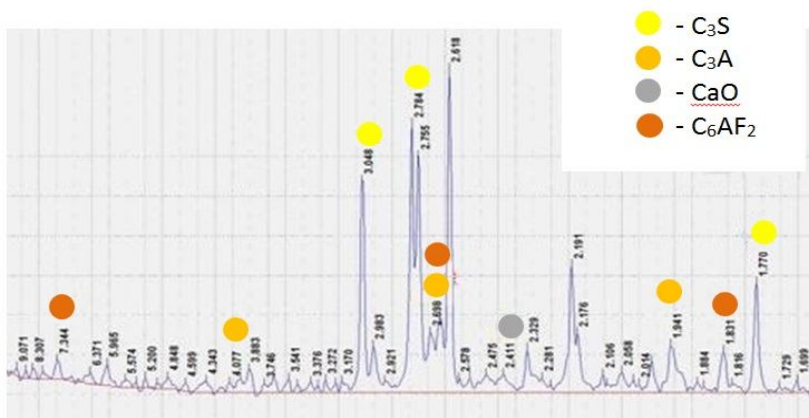


Рисунок 1 – Рентгенограмма клинкера обожженного при t=1450°C

Увеличение интенсивности отражения C_3S (d 2,618 Å) может свидетельствовать о формировании алита в моноклинной сингонии, стабилизируемой дополнительными примесными оксидами, в данном случае избыточным оксидом кальция.

Для моделирования процесса охлаждения клинкеров в условиях воздействия восстановительной среды (при протекании реакции получения синтез-газа в холодильнике) использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 2.

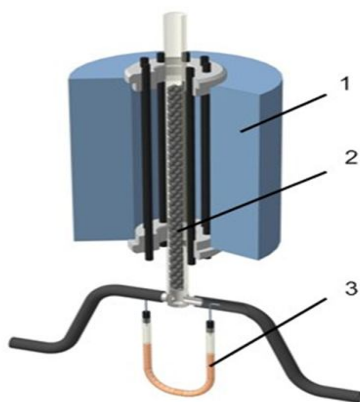


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки:

1 – Вертикальная печь для нагрева; 2 – Кварцевая трубка с клинкером; 3 – U-образный манометр для регулировки газовых потоков

Получение синтез-газа осуществлялось путем продувки водяного пара и бугана через слой клинкера нагретого до 1000°C , соотношение газов контролировалось U-образным манометром.

Для определения состава отходящих газов на выходе установлен газоанализатор. Во время проведения эксперимента было зафиксировано резкое снижение температуры в слое клинкера до 800°C , что характерно для эндотермического эффекта паровой конверсии углеводородов без никелевого катализатора. Анализ отходящих газов показал наличие большого количества CO и практически полное отсутствие C_xH_y , благодаря чему можно сказать, что реакция конверсии на клинкере протекает в достаточно полном объеме, и возможна без использования катализаторов. В результате эксперимента обнаружено, что образцы клинкера, подвергнутые влиянию восстановительных газов, изменили свою окраску (стали рыжими и темно бурыми), при

этом окраска меняется полностью по всей глубине зерна клинкера, а не поверхностно.

Для определения причины изменения окраски был проведен химический анализ на содержание закисного железа в клинкере. В результате чего мы получили, что в контрольном образце содержание FeO составляло всего 0,16%, а в экспериментальном образце охлажденным синтез-газом 0,53 соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что именно это и стало причиной изменения окраски.

В результате охлаждения клинкера, обожженного ранее при $t=1450^{\circ}\text{C}$, с использованием метода химической регенерации тепла на рентгенограммах фиксируются значительное уменьшение отражений трехкальциевого алюмината и увеличение интенсивности алюмоферритной фазы. В области двойных углов $17-25^{\circ}$ наблюдается галлоотражение, свидетельствующее о возникновении аморфной фазы. Значительно снизилась интенсивность ($d\ 2,61\ \text{\AA}$) характерная для моноклинной фазы C_3S и увеличилось отражение триклинной модификации ($d\ 2,78\ \text{\AA}$) алита. На РФА (Рис. 4) так же можно идентифицировать основные клинкерные фазы: C_3S , C_3A , C_6AF_2 , CaO и появление новых фаз: герценита $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d\ 2,88$; $2,46$; $1,57\ \text{\AA}$), майенита C_5A_3 ($d\ 4,95$; $2,68$; $1,94\ \text{\AA}$) и $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ ($d\ 2,676$; $2,648$; $1,92\ \text{\AA}$).

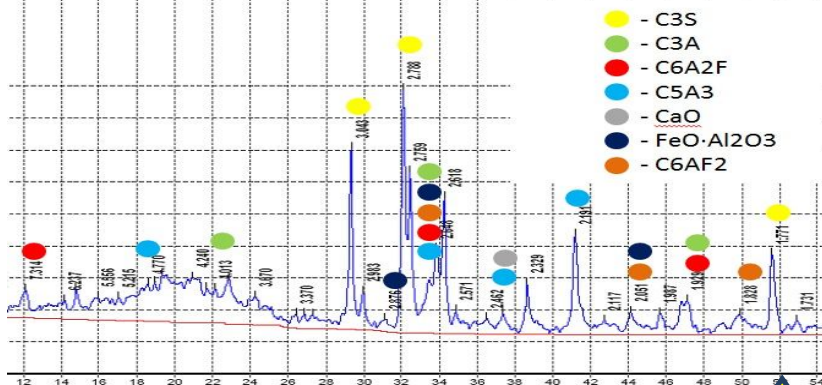
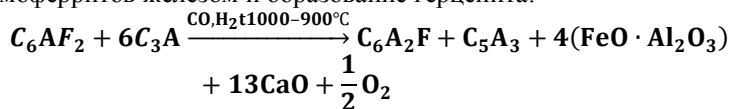


Рисунок 3 – Рентгенограмма клинкера охлажденного с использованием метода ХРТ

Охлаждение в реакторе с использованием химической регенерации тепла в большей степени оказало воздействие на изменение алюмоферритной фазы, при этом наряду с образующимся майенитом можно предположить образование $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$. Происходит обеднение

алюмоферритов железом и образование герценита:



Предложенная схема процесса изменения фазового состава согласуется с результатами РФА. Однако незначительное содержание в спеке $CaO_{св.}$ дает возможность предположить протекание процесса разложения C_6AF_2 в поверхностном слое кристаллической фазы.

Определение физико-механических свойств осуществлялось у трех образцов:

- контрольный цемент марки ЦЕМ-I-42,5Н ЗАО «Белгородский цемент» (ЦЕМ 1 42,5 Н);
- опытный образец из чистых оксидов обожженный при температуре $1450^\circ C$ (образец №1);
- опытный образец из чистых оксидов обожженный при температуре $1450^\circ C$ и охлажденный с применением метода ХРТ (образец №2).

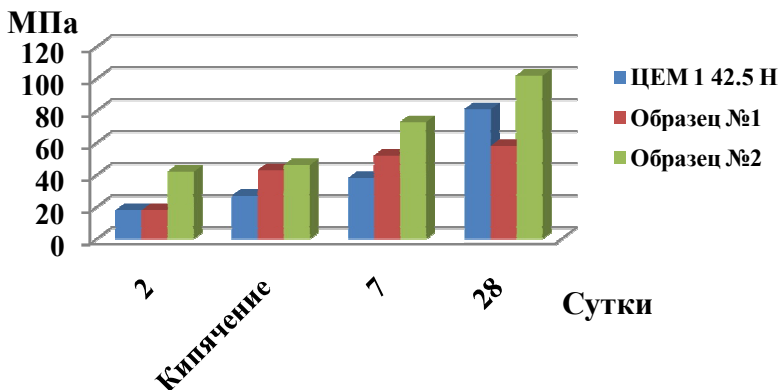


Рисунок 4 – Прочность при сжатии опытных цементов

На диаграмме, представленной на рисунке 4, наблюдаются низкие показатели прочности в 2-суточном возрасте у образцов ЦЕМ 1 42,5 Н и №1, при этом стоит отметить более высокие показатели у образца №2, прошедшего обработку методом ХРТ, как в ранние сроки твердения, так и в 28 суточном возрасте (прочность опытного образца почти на 26% выше, чем у контрольного).

Для всех исследуемых цементов было произведено определение динамического модуля упругости ультразвуковым методом (рис.5).

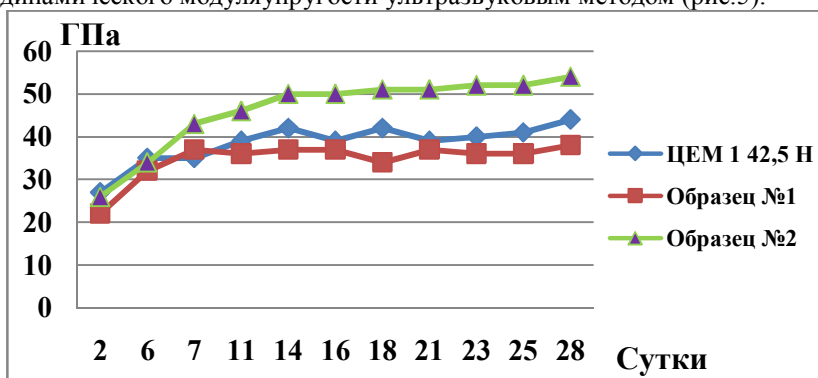


Рисунок 5 – Изменение модуля упругости исследуемых цементов

Результаты приведённых измерений хорошо коррелируются с результатами физико-механических испытаний и показывают, что цементы, полученные на основе клинкера, охлажденного с использованием метода ХРТ в условиях сильно восстановительной среды, обладают более высокими показателями, чем рядовые цементы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-41-08031/14р_офи_м.

Список литературы:

1. Коновалов В.М., Ткачев В.В. Синтетическое топливо и методы химической регенерации тепла при производстве порландцемента. — Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Белгород, 5–8 окт. 2010 г. Белгор.гос.технол.ун-т. Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. Ч.2. С. 319.
2. Коновалов В.М., Ткачев В.В., Бандурин А.А. Использование метода химической регенерации тепла в клинкерном холодильнике // Сборник докладов «Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей». М., 2012. С. 15–160.
3. Корабельников А.В., Куранов А.Л. Рыжиков С.С. Химическая регенерация тепла и преобразования топлива в энергетических установках // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2006. Том 4. ISSN 1991-6396 http://www.chemphys.edu.ru/media/files/2006-10-12-002_.pdf

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО ЦЕМЕНТА КЛАССА СЕМ III

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

Бандурин А.А., аспирант,

Гончаров А.А., мл. научн. сотр.,

Гелич В.А., студент

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

Цементное производство одно из немногих, на предприятиях которого может быть использовано большое количество отходов других отраслей промышленности. Снижение доли клинкера в производстве смешанных цементов: шлаковых, зольных, карбонатных и др., является одним из рациональных способов решения задачи по экономии топливно-энергетических и материальных ресурсов. Использование техногенных материалов обеспечит улучшение экологической обстановки и предотвратит дальнейшее загрязнение окружающей среды веществами, содержащимися в отходах или образующимися в результате их хранения [1,2,6].

Для решения задачи эффективного использования в составе цемента активных минеральных добавок, в количестве 30–50% массы цемента, без снижения прочности последнего, обеспечивающих применение такого цемента наравне с портландцементом для общестроительных целей, и, кроме того, для изготовления коррозиестойчивого бетона был разработан состав клинкера, содержание оксидов в котором приведено в таблице.

Для ускорения твердения цемента в ранние сроки существенно повышена доля алита (до 80%) при преимущественном содержании алюмоферритной фазы. Для стабилизации силикатной фазы и возможного получения фаз с нестехиометрическим составом, в составе сырьевой смеси повысили содержание оксида кальция выше расчетного на 2,4%.

Таблица – Химический состав и модульные характеристики сырьевой смеси

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO _{св}	КН	n	p
68,0	20,0	4,7	6,8	2,4	1,03	1,8	0,7

Для получения клинкеров необходимого состава сырьевая смесь обжигалась при температуре 1450°C.

После обжига образцов был проведен рентгенофазовый анализ. На дифрактограммах спеков четко фиксируются пики основных клинкерных минералов C_3S (d 1,77; 2,78; 3,04Å); C_3A (d 2,69; 1,91Å); C_6AF_2 (d 1,93; 2,66Å), C_5A_3 (d 4,95; 2,68; 1,94 Å) и CaO (d 2,41; 2,75Å) (рисунок 1). При этом содержание свободного CaO в спеках составило 0,6%. Учитывая, что расчетное содержание $CaO_{св}$ в опытном клинкере с $КН=1,03$ составляет 2,4%, можно предположить, что часть оксида кальция вошла в твердые растворы силикатов сверх стехиометрического состава с образованием «супералита».

Известно, что строение кристаллической решетки алита не позволяет даже при наличии кальция в междуузлиях содержать более 3,17 моль CaO на каждый моль SiO_2 [3]. Поэтому фазу алита можно рассматривать как результат образования дополнительных субэпитаксиальных монослоев CaO внутри закономерно формирующихся из расплава кристаллов $3 CaOSiO_2$.

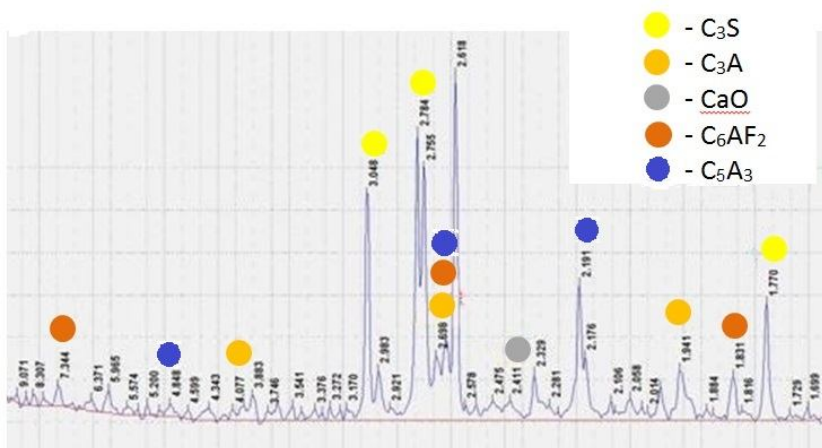


Рисунок 1 – Рентгенограмма клинкера обожженного при $t=1450^\circ C$

Увеличение интенсивности отражения с (d 2,618 Å) может свидетельствовать о формировании алита в моноклинной сингонии, стабилизируемой дополнительными примесными оксидами, в данном случае избыточным оксидом кальция.

Следует также отметить, что при значениях $p=0,7$ в портландцементном клинкере фактически присутствует C_3A и C_5A_3 ,

следовательно, узкий интервал плавкости существенно расширяется, что весьма важно при обжиге железистых цементов [4].

Были выполнены физико-механические испытания цементов с добавлением 5% гипса и с вводом минеральных добавок в различных соотношениях. В качестве добавок при помоле цемента использовался трепел – ввод 30%, и доменный шлак – ввод 50%. Для сравнительных испытаний в качестве контрольного был выбран цемент класса ЦЕМ-I-42,5Н, произведенный на ЗАО «Белгородский цемент». Прочность [5] определялась в малых образцах из цементного теста с В/Ц = 0,28 (Рис.2)

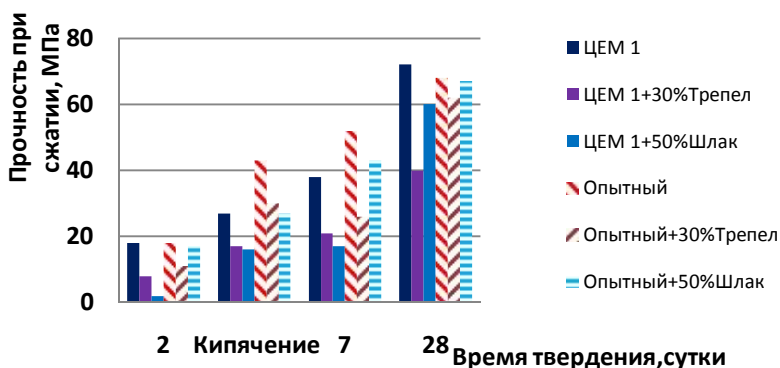


Рисунок 2 – Прочность при сжатии исследуемых цементов

На рисунке 2 видно, что в первые двое суток наблюдается быстрый рост прочности бездобавочных цементов и опытного образца с добавлением 50% шлака. Все образцы выдержали испытание на равномерность изменения объема кипячением. При этом опытные цементы по прочности превзошли контрольный бездобавочный цемент. Весьма хорошие результаты в 28 суточном возрасте, сравнимые с контрольным без добавочным цементом, показали опытные цементы с добавкой трепела и шлака. А опытный цемент с добавкой 50% шлака по темпам набора прочности практически ничем не отличается от контрольного цемента ЦЕМ 1 42,5 Н.

Для подтверждения высоких деформативных качеств смешанных цементов измерялся в процессе твердения динамический модуль упругости (Рис. 3).

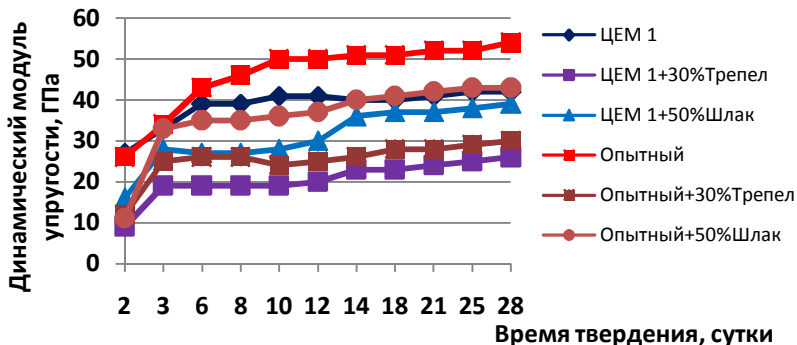


Рисунок 3– Изменения модуля упругости исследуемых цементов

Результаты измерений показывают отсутствие внутренних деструктивных напряжений и хорошо коррелируются со значениями и прочности твердеющего цементного камня.

Предлагаемое направление по разработке нетрадиционных составов цементного клинкера позволяет в большей степени и целенаправленно использовать резервы цементного производства, существенно снизить себестоимость продукции без потери качества, с приданием ей дополнительно ценных строительно технических свойств.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-41-08031/14р_офи_м.

Список литературы:

1. Дмитриев А.М., Юдович Б.Э., Зубехин С.А. Цементная промышленность и экология // Докл. Междунар. конференции «Промышленность стройматериалов». Белгород. 1997. 4.1. С. 45-50.
2. Введенский В.Г. Эколого-экономическая эффективность использования отходов // Комплексное использование минерального сырья. 1978. № 3. С. 59-66.
3. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир.1996. 560 с.
4. Рояк С.М. и др. Специальные цементы. М.: Стройиздат. 1983. 135 с.
5. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа. 1980. 472 с.
6. Классен В.К., Шилова И.А., Текучева Е.В. Исследование влияния предварительной термической обработки одного из компонентов сырьевой смеси на активность клинкера // Вестник БГТУ. 2005. № 10. С. 109-112.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

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

Петрова М.А., инженер,

Литовченко А.В., мл. науч. сотр.,

Соломатова С.С., бакалавр

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

Производство цемента относится к материало- и энергоемким отраслям промышленности. Ежегодно в России на обжиг портландцементного клинкера расходуется около 10 млн. т. условного топлива [1]. В связи с этим, важнейшим направлением развития цементной промышленности является внедрение ресурсо- и энергосберегающих технологий [2]. Одним из способов интенсификации процессов обжига является изменение условий термического воздействия на процессы минералообразования [3,5]. Использование термомодифицирующих эффектов при обжиге может позволить повысить реакционную способность цементной сырьевой смеси, что улучшит условия образования минералов, составляющих клинкер, в первую очередь двухкальциевого и трехкальциевого силикатов.

Целью данной работы является целенаправленное термическое воздействие на процессы клинкерообразования и условия декарбонизации карбонатов, являющихся основным источником оксида кальция в цементных сырьевых смесях. Изменяя морфологию и свойства извести, можно интенсифицировать процессы минералообразования при получении портландцементного клинкера.

В работе решались задачи связанные: с подготовкой сырьевой смеси, обжигом с имитированием процесса термомодифицирования во вращающейся печи в условиях частичной рециркуляции материалов в определенных её температурных зонах, что достигается установкой теплообменника особой конструкции [4].

Для выполнения научно-исследовательской работы использовался шлам Белгородского цементного завода ЗАО “Белгородский цемент” с $КН = 0,92$; $n = 2,31$; $p = 1,2$. Алгоритм подготовки смесей приведен на рис. 1

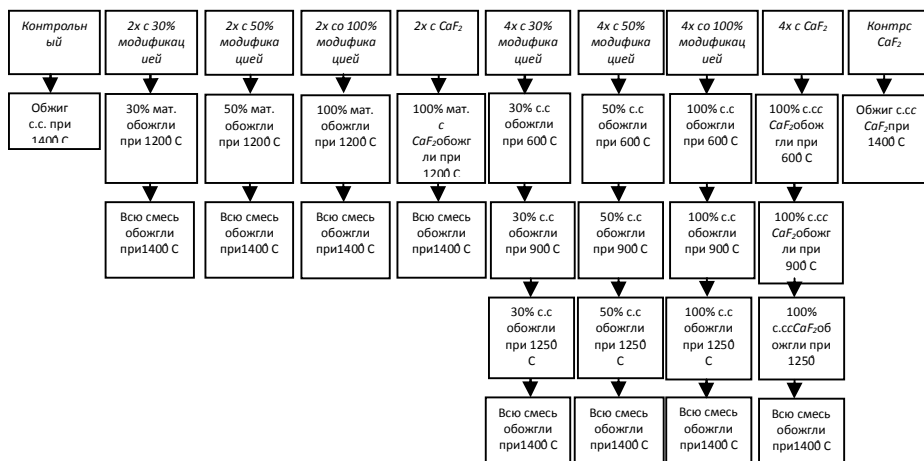
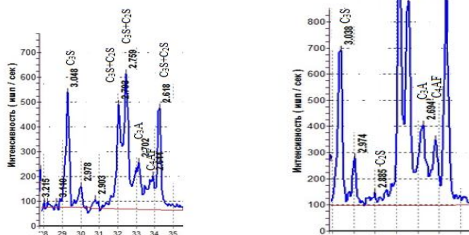


Рисунок 1 – Условия термической обработки сырьевых смесей

Отличительной особенностью фазового состава клинкеров является то, что в предварительно термообработанных образцах двух- и четырехкратного обжига, изменяется состав алюмоферритов и увеличивается доля модификациялита: моноклинной и ромбоэдрической (рис.2).

Двукратный обжиг увеличивает интенсивность



характеристических отражений силикатных фаз и уменьшает полуширину пиков, что говорит о совершенстве кристаллической структуры минералов.

а

б

Рисунок 2 – Дифрактограмма клинкеров из сырья с различными условиями термического воздействия
а – контрольный, б – четырехкратный обжиг

Микроскопический анализ опытных клинкеров свидетельствует об изменении кристаллизации силикатных фаз. В клинкерах с предварительной термической обработкой (ПТО) отмечается увеличенная доля алитовой фазы (с 57% до 75%) и её более мелкая кристаллизация (см. табл.).

Таблица – Результаты микроскопического анализа

Исследуемый клинкер	Массовое содержание клинкерных фаз, %			КН
	C ₃ S	C ₂ S	Промежуточное вещество	
Контрольный образец	57,2	15,7	27,1	0,91
Контрольный с CaF ₂	70	12	18	0,94
Двукратный обжиг с 30% модификацией без ввода минерализатора	75	9	16	0,95
Четырехкратный обжиг со 100% модификацией без ввода минерализатора	75,3	11,1	13,6	0,95
Четырехкратный обжиг с 50% модификацией без ввода минерализатора	73,3	9,3	17,4	0,95

Физико-механические испытания цементов показали (Рис.3), что наибольшей активностью в ранние сроки обладает цемент из клинкеров двукратного обжига с 30% и со 100% модификацией сырья. Максимальную прочность показал образец цемента из клинкеров четырехкратного обжига со 100% модификацией сырья, при этом динамика изменения прочности остальных цементов, близка к контрольному образцу.

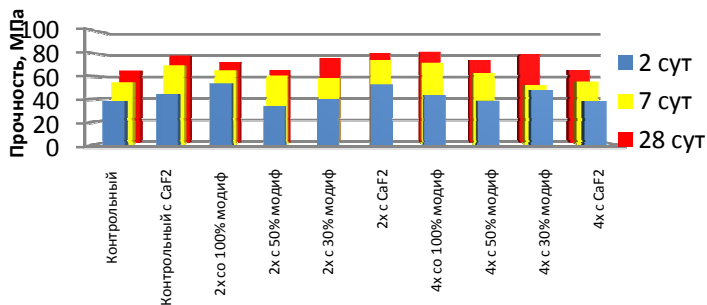


Рисунок 3 – Предел при сжатии опытных цементов (1:0), при В/Ц = 0,28

Неразрушающим методом контроля, по скорости прохождения ультразвука проводился анализ изменения модуля упругости. Результаты свидетельствуют о том, что опытные цементы имеют повышенный модуль упругости практически во все сроки твердения (Рис.4). Это говорит о высоком качестве получаемого цемента.

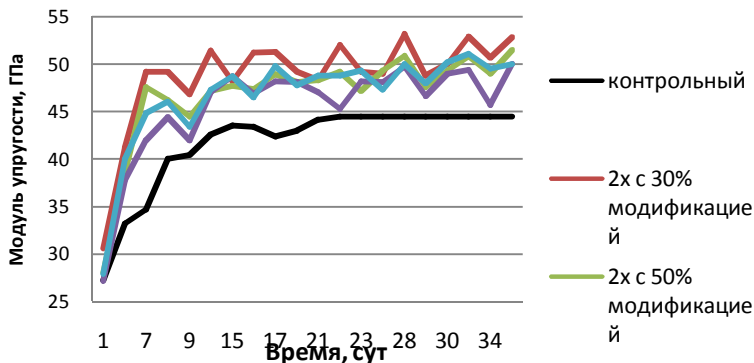


Рисунок 4 – Модуль упругости цементного камня

На основании полученных данных можно сделать вывод, что физико-механические свойства опытных образцов напрямую зависят от способа обжига исходных сырьевых материалов. Любой из проведенных в научной работе способов модифицирования клинкера дает увеличение алитовой фазы и как следствие, увеличение

механической прочности цементных образцов. Особенно можно выделить образцы полученные из клинкера путем двукратного обжига с 30% и со 100% модификацией, четырехкратного обжига со 100% модификацией и двукратного обжига с CaF_2 .

Положительное влияние на прочность цементов оказывает ввод в сырьевую смесь плавикового шпата при любых способах обжига клинкера. Однако результаты ПТО позволяют получить высокие прочности и без применения минерализаторов, которые являются достаточной дорогой добавкой.

Реализация этого процесса возможна в практике с установкой в печи керамических теплообменников в области заданной температуры.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-41-08031/14р_офи_м.

Список литературы:

1. Альбау Б.С., Лебедева Е.Л. Аليтообразование при обжиге промышленных сырьевых смесей и пути его интенсификации // Цемент. 1985. № 10. С. 16-18.
2. Крапля А.Ф., Судокас Л.Г., Волконский Б.В. Оптимизация обжига клинкера с использованием данных о его микроструктуре // Цемент. 1981. № 5. С. 11-12.
3. Коновалов В.М., Акуликина М.А., Перескок С.А. Термомодифицирование портландцементной сырьевой смеси // Цемент и его применение. 2009. № 5. С. 102-105.
4. Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента и других вяжущих атериалов: Сб. докл. Междунар. конф. “Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рынчных отношений”. Белгород: Изд. БелГТАСМ, “Крестьянское дело”, 1997. ч.1. 244 с.
5. Классен В.К., Шилова И.А., Текучева Е.В. Исследование влияния предварительной термической обработки одного из компанентов сырьевой смеси на активность клинкера / Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. № 10. С. 109-112.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРА НА ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРТЛАНЦЕМЕНТНЫЕ СМЕСИ

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

Чекулаев В.Г., аспирант,

Гликин Д.М., бакалавр

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

Обжиг портландцементного клинкера является самым энергоемким процессом производства цемента. В связи с этим одним из важнейших направлений развития цементной промышленности является внедрение ресурсо- и энергосберегающих технологий.

Наиболее распространенным способом снижения температуры и интенсификации процессов обжига является применение минерализаторов, ускоряющих протекание химических реакций и снижающих температуру синтеза основных силикатов [1,4].

Гидравлическая активность цемента

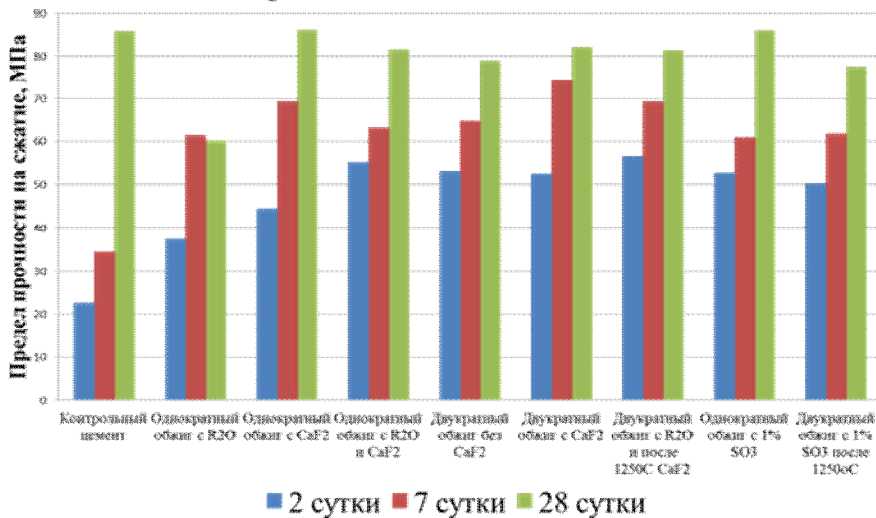


Рисунок 1 – Прочность цементов из клинкеров, полученных при различных способах введения минерализатора

Другим способом, позволяющим облегчить процесс производства клинкера, является использование термовоздействующих эффектов.

На рис. 1 приведены результаты испытаний гидравлической активности цементных образцов, полученных из клинкеров, при обжиге которых сырьевая смесь термомодифицировалась повторным обжигом и минерализаторы вводились различными способами.

Различный ввод минерализатора обеспечивает избирательность его воздействия на протекание процессов синтеза в различных температурных интервалах обжига клинкера [2]. Следствием является изменение морфологии клинкера и частично его фазового состава, в частности получение поликристаллической структуры силикатных фаз и повышенное содержание фазы алита. Моделирование процессов термического воздействия на сырьевые смеси в различных температурных зонах вращающейся печи предусматривало предварительный обжиг смеси до 1250°C, ввод минерализатора и последующий обжиг до завершения процессов минералообразования (двукратный обжиг).

В результате изучения микроструктуры клинкеров, получены данные, подтверждающие, что ввод минерализатора приводит к изменению фазового состава клинкера (см. табл. 1), в частности к увеличению содержания алитовой фазы и уменьшению содержания промежуточного вещества.

Таблица 1 – Количественный минералогический анализ клинкера

№ п/п	Режим термического воздействия	Ввод минерализатора, CaF ₂	Массовое содержание клинкерных фаз, %		
			C ₃ S	C ₂ S	Промежуточное вещество
1	Однократный	0	50,11	23,32	26,57
2	Однократный	0,8	59,51	24,37	16,12
3	Двукратный	0	51,31	21,47	27,22
4	Двукратный	0,8	59,96	22,62	17,42

Для клинкеров, полученных однократным и двукратным обжигом с введением плавикового шпата характерно увеличение содержания C₃S на 20% и уменьшение концентрации промежуточного вещества, что приводит к образованию плотной упаковки кристаллов алита с малым количеством промежуточного вещества между ними, о чем свидетельствуют расчеты, приведенные в таблице 1.

Особую роль при термомодификации клинкера занимает целенаправленное термическое воздействие на исходные сырьевые

компоненты, позволяющие интенсифицировать процессы минералообразования при получении портландцементного клинкера.

Рис. 1 свидетельствует о возможности достижения высокой активности цементов, полученных за счет термомодифицирующего воздействия на различных этапах протекания химических процессов минералообразования при обжиге сырьевой смеси.

В результате повторного обжига края зерен CaO становятся неровными, чешуйчатыми, за счет этого частицы приобретают более развитую поверхность и активнее реагирует с оксидом кремния. При этом образовавшийся C_2S не подвержен рекристаллизации и находится в виде мелких кристаллов, т.е. в активном состоянии, при появлении расплава он сразу начинает участвовать в процессах образования C_3S .

Реализация эффекта термомодификации сырья во вращающейся печи осуществляется путем установки керамического теплообменника новой конструкции, представляющего собой разновидность «полочной футеровки», выполненной из специального высокоогнеупорного и термостойкого материала, обеспечивающего эффективный теплообмен материала во взвешенном состоянии. Часть материала, прошедшего термическую обработку во взвешенном состоянии рециркулирует, присаживаясь на более «холодный материал», что изменяет скорость рекристаллизации на границе раздела фаз.

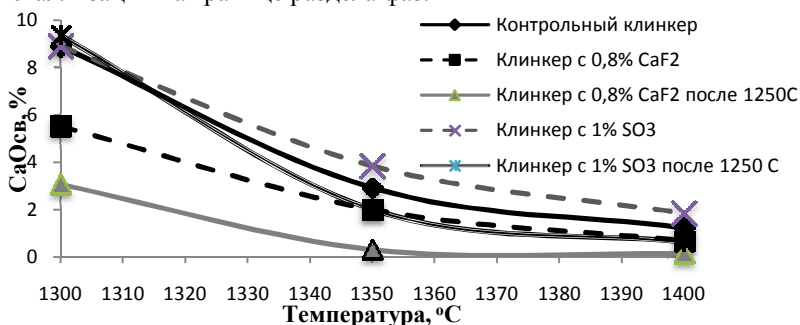


Рисунок 2 – Изменение содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в спеках в процессе синтеза клинкера

Использование минерализаторов и термомодифицирующего воздействия при синтезе клинкера позволяет ускорить процесс усвоения свободного оксида кальция при более низких температурах по сравнению с контрольным клинкером (см. рис. 2).

Результаты свидетельствуют, что введение плавикового шпата в высокотемпературную зону вращающейся печи обеспечивает полное усвоение свободного оксида кальция уже при 1350°C.

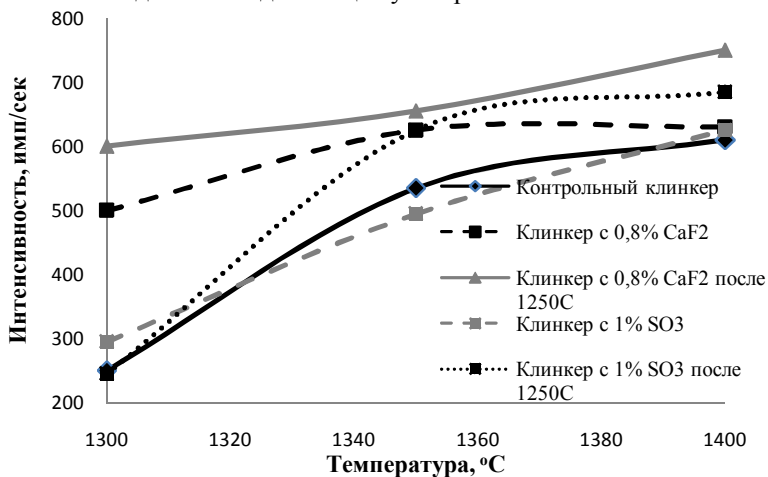


Рисунок 3 – Изменение интенсивности характеристического пика алитов процессе синтеза клинкера

Клинкер, полученный путем дискретного термического воздействия и введения плавикового шпата в высокотемпературную зону печи, обладает наибольшей интенсивностью характеристического пика C_3S (рис.3), и приводит к уменьшению интенсивности пика C_3A и незначительному увеличению интенсивности пика C_4AF (рис. 4), что ведет к уменьшению содержания промежуточного вещества в клинкере. Это подтверждает результаты микроскопического анализа (см. табл. 1).

Наилучшими прочностными показателями обладает цемент, в процессе изготовления которого сырьевые материалы подвергались дискретному термическому воздействию и в печь вводился минерализатор CaF_2 . Такой цемент содержит большое количество C_3S , обеспечивающее достижение высокой прочности, и способен в течение 2-х суток набрать 50% своей марочной прочности. Следует отметить высокую скорость набора прочности в ранние этапы твердения для цементов из клинкеров двукратного обжига и без введения минерализатора.

Введение SO_3 в сырьевую смесь так же приводит к значительному повышению прочности цементных образцов по сравнению с контрольным цементом. Однако введение SO_3 в высокотемпературную

зону печине дает аналогичного эффекта как введение CaF_2 . Это может быть связано с тем, что при введении SO_3 в высокотемпературную зону печи есть вероятность внедрения SO_3 в одновременно формирующийся C_3S [3], что приводит к понижению активности алита и может служить причиной уменьшения прочности в 28 суточном возрасте (см. рис. 1).

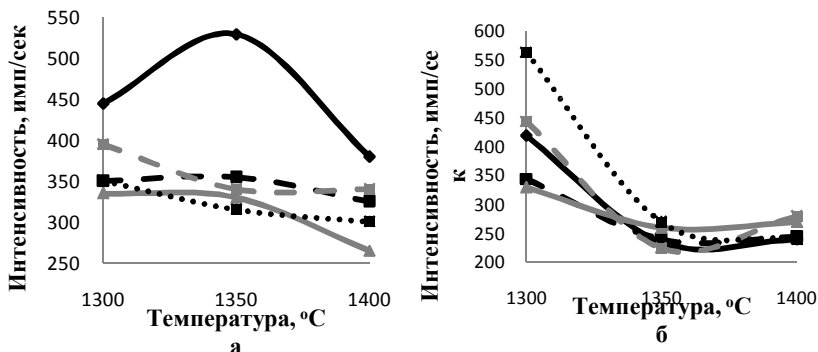


Рисунок 4 – Изменение интенсивности пиков C_3A (а) и C_4AF (б) в процессе синтеза клинкера (обозначение представлено на рис. 3)

Полученными результатами можно подчеркнуть, что физико-химические свойства готового цемента напрямую зависят от условий термического воздействия на исходные сырьевые материалы.

Реализация данного метода требует проведения дальнейшего исследования и промышленных испытаний, на основании результатов, которых следует делать окончательные выводы об эффективности использования данного способа производства цемента.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-41-08031/14p_офи_м.

Список литературы:

1. Лугинина И.Г. Влияние фторида кальция на процессы обжига и активность цемента // Цемент. 1974. № 2. С. 15-16.
2. Коновалов В.М. Термомодифицирование портландцементной сырьевой смеси // Цемент и его применение. 2009. № 5. С. 102-105.
3. Классен В.К. Обжиг цементного клинкера. Красноярск: Стройиздат, 1994. 323 с.
4. Лугинина И.Г., Тимошенко Т.И., Литвинов А.М., Максимилук К.В., Володина Т.А. Использование отходов производства баритовых концентратов при производстве портландцементного клинкера // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. № 10. С. 163-167.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ «УМНЫХ» ОКОН

Литвинова Ю.В., канд. техн. наук, доц.,

Никитина Н.А., студент

*Северо-Кавказский филиал Белгородского государственного
технологического университета им. В.Г. Шухова*

Электрохромное стекло использует электрическую энергию для перехода от прозрачного до затемненного состояния. Данная технология уже достигла коммерческого успеха в автомобильной индустрии, где применяется для автоматического затемнения зеркал заднего вида автомобиля при различном освещении, например как защита от слепящего света фар. Остановимся подробнее на использовании электрохромного стекла в «умных» окнах, т.е. окнах, которые могут контролировать интенсивность светового потока, поступающего в помещение [1].

Технология «умных» окон, основанная на применении электрохромного стекла, находится в стадии начальной коммерциализации и обладает огромным потенциалом для будущего проектирования и оснащения коммерческих и жилых зданий. Существующие в архитектуре тенденции к использованию больших площадей остекления (учитывая растущий интерес к применению естественного освещения) и постоянно повышающиеся требования к сокращению энергопотребления создают уникальные возможности для внедрения «умных» окон [2].

Значимость достижения различных уровней пропускания/поглощения светового потока может быть лучше всего понятна в контексте передачи энергии светопрозрачными конструкциями. Обычное прозрачное стекло (однослойное) пропускает и поглощает большую часть видимого света солнечного спектра, но не отражает (не обладая избирательной способностью) большую часть длинноволновой инфракрасной радиации, тем самым пропуская внутрь помещения солнечное излучение и удерживая часть инфракрасного излучения, испускаемого поверхностями предметов, находящихся внутри здания (что экономит энергию в отопительный период, но добавляет нагрузку на системы кондиционирования в теплое время года) [3].

Однако обычное стекло передает максимальное количество тепла за счет конвекции/теплопроводности (увеличивая до предела поступление ненужного тепла в помещение в летний период и потерю

тепла в отопительный период). Для снижения эффекта конвекции/теплопроводности почти все окна имеют два или более слоев стекла. Окна с изменяющимися светопропускными способностями и эффективными средствами контроля за этим процессом обеспечивают оптимальную комбинацию по уровню дневного освещения и объему теплоты, поступающей в помещение от солнечной радиации (минимального или максимального в зависимости от времени года), что способствует снижению энергопотребления зданием [4].

Представленные ниже два типа остекления с изменяющимися пропускными способностями вместо привычного пропускания светового потока основаны на механизмах его поглощения (но не отражения). При использовании наружного многослойного остекления разница между эффектами отражения и поглощения энергии на внутренние помещения стирается, поскольку наружное остекление обладает более сильными термическими связями с наружным воздухом, чем внутренним. Энергия, поглощенная в виде теплоты наружным остеклением, передается преимущественно наружному воздуху.

Электрохромное стекло и «умное» стекло – это общие термины, охватывающие различные технологии изменения свойств стекла. Данная категория включает такие системы, как жидкокристаллические, переходящие из прозрачного в полупрозрачное состояние, и фотохромное стекло, затемняющееся под воздействием солнечного светового потока [5].

Рассмотрим две технологии, в которых особое внимание уделяется энергосбережению и дополнительной функциональности.

Первая – оконная конструкция с использованием окисей металлов, а вторая – устройство с использованием взвешенных частиц. Данные технологии существенно отличаются друг от друга по рабочим компонентам, производительности, методам управления и уровню коммерциализации.

Электрохромные технологии с использованием оксидов металлов используют пятислойное покрытие оксидов металлов, заключенное между двумя слоями стекла. Перечислим эти слои:

- проводящий;
- содержащий положительно заряженные ионы – бесцветный оксид металлического лития;
- проводника / электролита;
- электрохромный – отрицательно заряженный оксид вольфрама;
- проводящий.

Все слои наносятся методом вакуумного насаждения (напыления). При подаче напряжения ионы лития переходят из положительного слоя через слой проводника / электролита в электрохромный слой, где они вступают в реакцию с оксидом вольфрама для образования вольфрамата лития. При этом процессе компенсационный электрон проходит по цепи из слоя с ионами в электрохромный слой. Вольфрамат лития поглощает световой поток, и, по ходу реакции, стекло темнеет, а солнечный свет поглощается в стекле в виде теплоты.

Как уже было сказано, в наружном слое стекла эта теплота передается преимущественно наружному воздуху. При смене полярности реакция протекает в обратном направлении, и стекло возвращается в прозрачное состояние. Для типичных продуктов этой категории пропускание видимой части спектра солнечного излучения составляет от 62% для прозрачного состояния до 3,5% для полностью затемненного состояния [6].

Электрохромные окна обеспечивают 44% экономии расхода энергии на освещение по сравнению с базовым сценарием (без осуществления контроля дневного освещения). Кроме того, за счет охлаждающих возможностей «умных» окон, в ясные солнечные дни отмечено снижение на 19–26% пиковых нагрузок, связанных с работой систем кондиционирования воздуха [6].

Исследование, опубликованное в 1997 году, по электрохромному стеклу, созданному на тот момент, показало, что «умные» окна с таким стеклом, установленные преимущественно в помещениях, требующих отопления, в зимнее время увеличивают поступление тепла солнечной радиации по сравнению со стандартными окнами, тем самым снижая расходы на отопление. В летний период, когда требуется охлаждение помещений, «умные» окна существенно снижают теплоступление и, соответственно, расход энергии на охлаждение. И в любом случае снижаются расходы на освещение (электроэнергию).

Единственное, что ограничивает возможности широкого применения описанного выше электрохромного стекла – скорость перехода из одного состояния в другое. Время перехода для небольшого окна из прозрачного в матовое состояние занимает от трех до пяти минут, и затемнение происходит неравномерно (от краев к центру окна). Для окон с большой площадью поверхности, а также при снижении температуры наружного воздуха временной интервал перехода увеличивается. Из-за этого средства управления обычно позволяют устанавливать систему только в два пограничных состояния: прозрачное и полностью затемненное [2].

В будущем, возможно, будут предложены промежуточные уровни затемнения. Кроме того, данная технология не позволяет реагировать на такие быстротекущие изменения, как движущиеся облака, снижающие поток солнечной радиации. То есть невозможна точная регулировка пользователем (или системой управления) интенсивности светового потока, попадающего в помещение в реальном времени.

Окна с технологией устройства со взвешенными частицами состоят из двух слоев стекла (или прозрачного пластика) с проводящим покрытием внутренних поверхностей. Пленочный слой, содержащий малые взвешенные частицы специально разработанного химического состава, заключается между двумя слоями стекла. Стандартное распределение этих частиц таково, что они случайно направлены и блокируют до 99,75% падающего света, проходящего сквозь стекло. При подаче переменного тока на проводящие слои взвешенные частицы ориентируются по электрическому полю и пропускают световой поток. Контроль подаваемого напряжения позволяет непрерывно регулировать пропускную способность стекла от прозрачного, даже более прозрачного, чем у обычного окна, до практически полностью затемненного.

Диапазон светопропускной способности такой оконной конструкции зависит от количества взвешенных частиц в пленке и может составлять от менее 1% до 50%. Возможны и более широкие диапазоны [3].

Поскольку технология устройства со взвешенными частицами основана на использовании ламинированной пленки на стеклянных или пластиковых поверхностях, она может применяться на искривленных и неправильной формы поверхностях. Светопрозрачные поверхности, использующие технологию устройства со взвешенными частицами, прошли испытания в ускоренном режиме в специальных климатических камерах и продемонстрировали отличную надежность. Количество переходов от одного состояния к другому неограниченно, и для этого требуется совсем небольшой объем энергии.

Технология устройства со взвешенными частицами уже широко применяется, например, в самолетах, транспортных средствах специального назначения, таких как скорая помощь и автомобили инкассаторов. Все крупные производители автомобилей рассматривают возможность использования технологии в своей продукции.

Согласно исследованиям энергетической комиссии за 2009 год, электрохромные окна обеспечивают 44% экономии расхода энергии на освещение по сравнению с базовым сценарием (без осуществления

контроля дневного освещения). Кроме того, за счет охлаждающих возможностей «умных» окон в ясные солнечные дни отмечено снижение на 19–26% пиковых нагрузок, связанных с работой систем кондиционирования воздуха.

Рынок «умных» окон, основанных на вышеописанных технологиях (и других, которые будут предложены в будущем), уже довольно велик. Поэтому, приступая к выбору нужной технологии для конкретного применения, следует оценить все преимущества и недостатки, а также отметить основные различия данных технологий, начиная с того, что одна под действием электрического тока затемняет стекло, а другая делает его прозрачным. Одно это различие уже может стать решающим при выборе. Другим важным моментом является время (скорость) перехода из одного состояния в другое и, конечно, относительная экономия энергии.

На данный момент нет исследований, непосредственно сравнивающих описанные технологии по стоимости, преимуществам и времени окупаемости. Конечным решающим фактором для занятия и расширения определенной рыночной ниши может оказаться то, насколько и как быстро каждый производитель сможет снизить цены на такую продукцию.

Список литературы:

1. Ивлев А.А. Отделочные строительные работы. М.: Академия, 2005. 488с.
2. Попов К.Н., Кадло М.Б., Строительные материалы и изделия. М.: Высшая школа, 2001. 67 с.
3. Филимонов Б.П. Отделочные работы. Современные материалы, новые технологии. М.: АСВ, 2004. 176с.
4. Домокеев А.Г. Строительные материалы. М.: Высшая школа, 1989. 495с.
5. Лысенко Е.И., Котлярова Л.В. Современные отделочные и изоляционные материалы: Учебно-справочное пособие. Ростов н/Д.: Феникс, 2003. 448 с.
6. Завражин Н.Н. Производство отделочных работ в строительстве. Зарубежный опыт. М.: Стройиздат, 1975. 185 с.

УСТРОЙСТВО ЗАЩИТНОГО ПОДБАЛЛАСТНОГО СЛОЯ ИЗ ГРУНТОВ ДЛЯ МАЛООБСЛУЖИВАЕМОГО ПУТИ

Логвиненко А.А., канд. техн. наук, доц.
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Железнодорожные сети многих Европейских стран, в том числе и в России, состоят из давно построенных линий, состояние и параметры которых далеки от современных требований. В условиях перехода к скоростному и тяжеловесному движению возникает необходимость иметь точное представление о техническом состоянии всех конструктивных элементов пути, начиная от балласта и заканчивая земляным полотном. В ходе реализации программы Innotrack в пяти странах Европейского союза на 15 участках железных дорог проводились измерения, целью которых являлась оценка состояния пути. Были выявлены специфические проблемы, в числе которых:

- в Чехии – повторяющиеся значительные вертикальные неровности, вызванные в основном неудовлетворительным состоянием верхних слоев грунта в земляном полотне;
- во Франции – неудовлетворительное состояние дренажа;
- в Германии – прогрессирующие неровности верхнего строения пути, а также неудовлетворительное состояние насыпей и выемок;
- в Испании – необходимость упрочнения подбалластных слоев земляного полотна и достижения однородности параметров различных по структуре переходных зон;
- в Швеции – на значительных по длине участках пути необходимость упрочнения насыпей.

Причинами быстрого ухудшения геометрических параметров пути при значительных нагрузках являются чаще всего недостаточная жесткость земляного полотна и наличие слабых грунтов под балластной призмой [1,2].

Все деформации, характерные для Европейских железных дорог, присутствуют и в пути Российских дорог.

Чтобы путь был стабильным, его конструкция должна иметь прочные связи между всеми элементами и определенный запас прочности каждого элемента. Должно происходить плавное снижение напряжений от рельса до основания земляного полотна, все элементы пути должны работать совместно, а основная площадка земляного полотна должна быть достаточно прочной в любое время года.

Рассмотрим, как выполняются эти требования в эксплуатируемых сегодня конструкциях пути железных дорог ОАО «РЖД». В табл. 1 приведено фактическое и желательное распределение модулей упругости основных элементов железнодорожного пути.

Таблица 1 – Модули упругости основных элементов железнодорожного пути

Наименование элемента пути	Модуль упругости фактический, МПа	Модуль упругости необходимый, МПа
Рельсы	210000	210000
Железобетонные шпалы	30000	30000
Щебеночный балласт	500	500
Песчаная подушка	30	500 (подбалластный слой)
Верх земляного полотна	10...30	200
Земляное полотно	10...40	10...40

Эксплуатируемая конструкция железнодорожного пути России имеет резкое изменение модулей упругости на контакте щебеночного слоя и песчаной подушки. Частицы щебня легко внедряются в песчаную подушку, в связи с чем в пути возникают остаточные деформации.

В период сезонного увлажнения грунта основной площадки происходит его размягчение, грунты значительно снижают прочность и происходит погружение балластного слоя в грунт с образованием просадок и перекосов пути, балластных корыт и лож. Выравнивание пути выполняется за счет увеличения слоя балласта.

В перспективной конструкции малообслуживаемого пути модули упругости снижаются плавно без скачков (правая часть табл. 1). Остаточные деформации между щебнем и песком устраняются введением прочного подбалластного слоя и устройством прочного водостойчивого верха основной площадки земляного полотна. В этом случае щебенки не внедряются в подбалластный слой, который опирается на прочный, водостойчивый и морозостойчивый верх земляного полотна. Скоростное движение пассажирских поездов и обращение вагонов с осевой нагрузкой 250-300 кН/ось требуют устройства на основной площадке земляного полотна подбалластного защитного слоя. В большинстве ведущих Европейских стран (Германия, Франция, Великобритания) применение защитного слоя является стандартным и закреплено в технических нормах.

Укладкой защитного слоя на основную площадку можно достичь стабильного положения пути. Если не будет проведено оздоровление нижнего строения, то:

- возникают высокие издержки на текущее содержание с целью выправки пути;
- уменьшается срок службы всех материалов верхнего строения пути;
- возникают помехи эксплуатационному режиму вследствие ограничения скорости.

На железных дорогах США практикуется укладка слоя горячего асфальтобетона на основную площадку земляного полотна в качестве подбалластного слоя [3]. Имеется положительный опыт применения асфальтобетона для усиления подбалластной зоны и в России [4]. Под слоем асфальтобетона со временем снижается влажность грунта верха земляного полотна и повышается его прочность.

Исследованиями БГТУ имени В.Г. Шухова была теоретически обоснована и экспериментально доказана эффективность получения грунтобетонов на основе глинистых пород [5]. Для укрепления верхних 0,2-0,3 м грунта основной площадки земляного полотна смесью ионных стабилизаторов и вяжущих, согласно [6] требуется 80% глинистого грунта, 4% портландцемента, 0,05% ферментного препарата «Дорзин» и воды). На стабилизацию 1 м² основной площадки земляного полотна требуется около 20 кг добавок. Грунт после перемешивания с добавками и уплотнения превращается в водонепроницаемое морозостойкое (марки F25) основание – грунтобетон марки M100.

В этом случае остаточные деформации защитного слоя и основной площадки земляного полотна можно исключить.

В России также используются добавки «Консолид 444» и «Солидрай», что позволяет получать грунтобетоны с модулем деформации от 180 МПа до 600 МПа.

Предлагаемый способ устройства подбалластного слоя по инновационной технологии укрепления смеси местного грунта с вяжущими и стабилизаторами экономически выгоден и технически целесообразен.

Целесообразно внести изменения в типовые поперечные профили железнодорожного земляного полотна, предусмотрев стабилизацию грунта основной площадки на глубину 0,3 м с модулем деформации не менее 200 МПа.

Список литературы:

1. Chalansonnet J. 2010. Bringing sub-grade up to grade. International Railway Journal, 8: 52-53, 56.
2. Sharpe P. 2010. Measuring of the road-bed rigidity. Railway Gazette International, 9: 190, 192, 194.
3. Шарапов С.Н., Яковлев Е.В. Малообслуживаемый путь: параметры подшпального основания // Путь и путевое хозяйство. 2001. № 3. С. 24-28.
4. Грицык В.И. Стабильный путь для скоростного и тяжеловесного движения // Путь и путевое хозяйство. 2013. № 3. С. 28-30.
5. Карацупа С.В. Яковлев Е.А., Дмитриева Т.В. Укрепление глинистых пород в дорожном строительстве // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2008. № 3. С. 12-15.
6. Пат. 2392244 Российская Федерация МПК С 04 В 28/04, С 04 В 14/10, С 04 В 111/20. Смесь для грунтобетона / В.В. Строкова, Т.В. Дмитриева, С.В. Карацупа; заявитель и патентообладатель Белгород.гос. техн. ун-т им. В.Г. Шухова. – № 2009112224/03. Заявл. 02.04.2009. Оpubл. 20.06.2010. Бюл. №17. – 4 с.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И АНТРАЦИТА

**Лопанов А.Н., д-р техн. наук, проф.,
Прушковский И.В., аспирант,
Гузеева О.Н., аспирант**

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

Стремительное развитие промышленного и гражданского строительства, энергоемких технологий и систем требует создания эффективных, конкурентоспособных материалов с высокими качественными характеристиками и показателями надежности [1]. В современных строительных технологиях перспективным направлением является применение функциональных композиционных материалов на основе различных форм углерода.

Изучение электрокинетических свойств композитов мембран позволяет определить природу взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой. По знаку электрокинетического потенциала можно судить о возможности образования цепочных структур – линий тока, которые обеспечивают электропроводность материала. Исследовали зависимость величины электрокинетического потенциала от pH среды при постоянной ионной силе электролитов, равной 0,01 кг-экв./м³, добавляя хлорид калия в растворы хлористого водорода и гидроксида калия. Избыток ионов, находящихся вблизи заряженной поверхности (ионы электролитов), вносит определенный вклад в общую электропроводность всей дисперсной системы [2-4]. Поэтому в эксперименте проведены измерения поверхностной проводимости угольных порошковых диафрагм по методике [4].

В зависимости от кислотности растворов электролита величины электрокинетического потенциала изменяются под влиянием сжатия двойного электрического слоя и функционально зависят от ф-потенциала поверхности. На углях по метаморфическому ряду ф-потенциал определен в соответствии с природой электродного процесса: $\varphi = f(\text{pH})$.

Разделить эффект сжатия двойного электрического слоя от электродного процесса, который протекает на мембранных и газовых угольных электродах – одна из основных задач настоящего

исследования, позволяющая установить природу строения границы раздела фаз антрацит – электролит. Поставленная задача реализована при одинаковых величинах ионной силы раствора с различной кислотностью.

В табл. 1 показаны величины электрокинетического потенциала углей в зависимости от pH среды. Эти данные свидетельствуют о том, что в отличие от графита ископаемые угли вследствие полифункционального состава поверхности проявляют многосторонние свойства – поверхность угля в зависимости от метаморфизма и кислотности электролита заряжена положительно или отрицательно.

Таблица 1 – Влияние pH среды на электрокинетический потенциал антрацита в электролитах с одинаковой ионной силой растворов 0,01 кг-экв/м³

Кислотность раствора, pH	Электрокинетический потенциал, В
3,6	- 0,008
5,0	- 0,020
7,0	- 0,036
8,8	- 0,039
10,5	- 0,047
5,0	- 0,020

Существует закономерность функциональной зависимости величины электрокинетического потенциала от кислотности среды. Для углей всех стадий метаморфизма наблюдали увеличение ζ-потенциала при снижении pH среды. Антрациты можно рассматривать как газовые или оксидные электроды.

Электродная реакция углей ранней и поздней степени углефикации связана с уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi_{\text{газ}}^0 + (RT/nF) \ln a_{\text{H}^+};$$

где $\varphi_{\text{газ}}^0$ – стандартное значение электродного процесса, a_{H^+} – активность ионов водорода в растворе; n – число электронов участвующих в электродном процессе. R, T – газовая постоянная и температура раствора.

Поэтому, ζ-потенциал поверхности возрастает с увеличением кислотности, изменяя электрокинетический потенциал, по условной границе скольжения границы раздела уголь – электролит, рис. 1.

Электродный процесс, протекающий на антрацитах, приводит к положительному значению твердой фазы. В плотной части двойного электрического слоя происходит перезарядка, поэтому электрокинетический потенциал имеет отрицательное значение. Электролиты понижают, электрокинетический потенциал, но перезарядка поверхности не происходит.

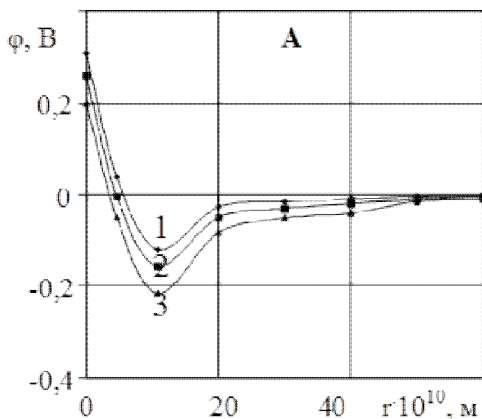


Рисунок 1 – Схема изменения потенциала ДЭС на антраците при ионной силе растворов 0,01 кг-экв/м³. Кислотность растворов (рН растворов 1-3 соответственно): 2, 3, 4

На рис. 2. представлены зависимости электрокинетического потенциала композиционных мембран в зависимости от массовой доли антрацита в 0,001 М растворе КСl. Удельная электрическая проводимость мембран была ниже, чем удельная электрическая проводимость электролита, поэтому поляризацию мембран не учитывали. Указанные особенности течения электролитов в ДЭС необходимо учитывать при условии $\lambda < a$, где a – радиус частицы [5-7].

Положительный заряд мембраны, обуславливающий электроосмотический перенос жидкости, с увеличением массовой доли дисперсий антрацита в мембране снижается, а в области, характерной для концентрационного порога протекания электрического тока, меняет знак с положительного на отрицательный.

Изменение знака заряды мембраны свидетельствует, что происходят структурные изменения в строении исследованных

дисперсий. Образуется электропроводящая структура, состоящая из агрегированных частиц антрацита.

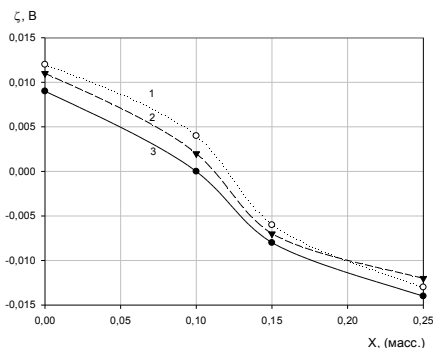


Рисунок 2 – Электрокинетический потенциал композиционных мембран антрацит – карбонат щелочноземельного металла в зависимости от массовой доли антрацита. 1 – 3 соответственно карбонаты бария, стронция, кальция

В мембранах из антрацита и карбонатов щелочноземельных металлов частицы распределены равномерно по объему, а склонность к агрегации не столь сильно выражена, как в случае графитов. При микроскопическом исследовании образцов видно равномерное распределение частиц по объему в случае дисперсий антрацитов, рис. 3.

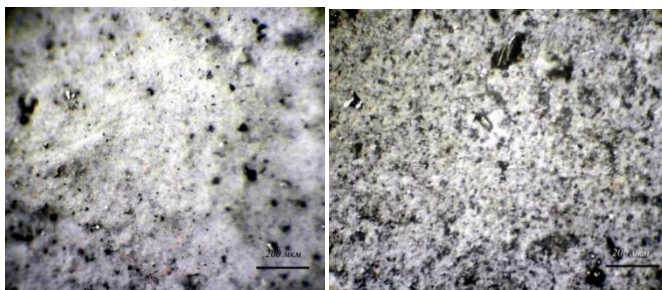


Рисунок 3 – Микрофотографии частиц антрацита в карбонате кальция при их содержании 0,05; 0,25 (масс.)

Выводы.

Выявлены закономерности изменения электроповерхностных свойств дисперсий углеродных веществ в карбонатах щелочноземельных металлов, заключающиеся в том, что величины электрокинетического потенциала закономерно изменяются при увеличении содержания электропроводящей компоненты в мембране и меняют знак заряда мембраны вблизи концентрационного порога электрической проводимости.

Работа выполнена в рамках гранта № Б1-14 от 10.04.2014 г. действующей с 10 апреля 2014 г. по 31 декабря 2014 г., в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012-2016 г.г. (№ 2011-ПР-146) по теме "Агрегация и электрические свойства дисперсий углеродных веществ в карбонатах щелочноземельных металлов"

Список литературы:

1. Kovacik, J. and J. Bielek, 1996. Electrical conductivity of Cu/graphite composite material as a function of structural characteristics. *Scripta materialia*, 2: 151-156.
2. Фанина Е.А., Семейкин А.Ю. Температурные закономерности электрической проводимости гетерогенных систем на основе дисперсий графита // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2008. № 3. С. 15-17.
3. Фролов Ю.Г. 2004. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. Москва. ООО ТИД «Альянс», 464 с.
4. Зубкова Ю.Н., Родин Д.П., Кучер Р.В. Исследование электрокинетических свойств ископаемых каменных углей // Химия твёрдого топлива. 1973. № 4. С. 16-19.
5. Фанина Е.А., Кальчев Д.Н. Исследования электрической проводимости композитов углеграфитовых материалов и титаната бария в технологии функциональных материалов и изделий строительного назначения // Вестник БГТУ им В. Г. Шухова. 2013. № 1. С. 30-32.
6. Фиалков А.С. 1997. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 718 с.
7. Саввинова М.Е., Коваленко Н.А. Влияние технологических параметров на электропроводность углеродосодержащих композиций // Вестник машиностроения. 2009. № 5. С. 66-68.

ЭНЕРГЕТИКА НАПРЯЖЕННЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

**Лопанов А.Н., д-р техн. наук, проф.,
Фанина Е.А., канд. техн. наук, доц.**

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

Углеродсодержащие вещества, в том числе и ископаемые угли, часто рассматривают как модификации переходных форм углерода, которые могут существовать между собой в определенном равновесии [1]. Из них наиболее устойчивая кристаллическая форма – графит изучена достаточно полно [2], а также рассмотрены теоретические и практические условия формирования материалов на основе углеродсодержащих веществ [3,4]. Различают три типа переходных форм углерода – графитирующиеся переходные формы углерода, неграфитирующиеся и переходные формы, в которых сочетаются атомы с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией [5]. К третьему типу переходных форм углерода следует отнести ископаемые угли. Деление на переходные формы углей условно и основано на изменении их физико-химических свойств при нагреве (температура термической обработки – ТТО).

Следуя классификации, предложенной В.И. Касаточкиным, к переходным формам углерода следует отнести циклические формы углерода, фуллерены, нанотрубки и другие не кристаллические углеродные вещества, полученные в конце 20 века [6–10].

Отметим важную особенность переходных форм углерода, характеризующую процесс превращения вещества в графит с позиций термодинамики – энергетическая характеристика процесса, которая может быть оценена энтальпией или теплотой превращения при постоянном давлении. Если энтальпия образования вещества больше нуля, то переходная форма углерода существует в напряженном состоянии и при определенных условиях возможен самопроизвольный переход вещества в стабильную фазу. Несмотря на положительное значение энтальпии образования напряженных переходных форм углерода они могут быть достаточно устойчивы [11].

Исследования и молекулярные модели напряженных систем выполнены Фаянсом, Сиджвиком и Полингом, Цаном, Алленом, Лайдлером, Сомаяджулу, Шлейером и другими учеными [10-11]. Результаты исследований, полученные в органической химии, важны для разработки методов молекулярного моделирования переходных

форм углерода. Это известные модели MM1, MM2, EAS, схемы Цана, Лайдлера, Аллена, Кокса и Пилчера, приведенные в различных исследованиях [2,5]. Если в переходных формах углерода существуют двойные или тройные связи между разветвленными атомами углерода, а также напряженные циклы $-C_3$, $-C_4$, то переходная форма углерода напряжена и существует в метастабильном состоянии. Формально, двойные и тройные связи в переходных формах углерода также можно рассматривать как напряженные циклы валентных связей, поэтому технология напряженных переходных форм углерода в энергетике была названа «циклоэнергетикой» [5].

Полииновые соединения обнаружены в природных объектах. Исследования Серенсена в Норвегии, Больмана в Германии и Джонса и Уайтинга в Англии показали, что ацетиленовые кислоты, спирты, кетоны и углеводороды часто встречаются, хотя и в малых количествах, в высших грибах (базидиомицетах) и высших растениях (сложноцветных и зонтичных) [6].

Энергия сопряжения может вносить существенные поправки в общую энтальпию образования молекул. Если энергия сопряжения в молекуле равна $-15 \dots -228$ кДж/моль (бутадиен, бензол) [7], то энергию сопряжения между двойными связями поликумулена можно оценить на уровне -170 кДж/моль. Энергия сопряжения в полиинах влияет на энтальпию образования вещества в меньшей степени, чем в поликумуленах, вследствие одинарных связей, разделяющих тройную связь.

Таблица 1 – Термодинамические параметры паров напряженных переходных форм углерода, 1–5 соответственно циклобутадин, спиро [2,2] пентадиин, тетрациклобутинциклобутан, додекациклопропан, кубаноктациклопропан

Наименование параметра	Напряженная переходная форма углерода				
	1	2	3	4	5
Молекулярная формула	C_4	C_5	C_{12}	C_{10}	C_{10}
Молярная масса, г/моль	48	60	144	120	120
Изобарная теплоемкость, C_p (298 К), Дж/моль К	42	51	77	136	136
Изохорная теплоемкость, C_v (298 К) Дж/моль К	34	43	59	128	129
Молярная рефракция, C_m^3 /моль	17	20	43	–	–
Дипольный момент, Дб	0	0	0,1	0,1	0,11
Энтропия, Дж/моль К	258	269	301	584	585

Рассмотрим несколько представителей напряженных переходных форм углерода. Некоторые из представленных напряженных форм углерода (циклопропатриен) нестабильны и могут существовать только в определенных, специфических условиях. Нестабильность является следствием сильных деформаций валентных связей атомов углерода, что проявляется в высоких значениях энтальпии образованиями веществ. Термодинамические свойства исследованных веществ представлены в табл. 1.

Адиабатическая температура перехода напряженной формы углерода в состояние с более низкой энергией определяется несколькими параметрами, основные из которых – энтальпия перехода и теплоемкость вещества. Формальная схема превращения, в которой отражена только конечная форма стабильной структуры графита может быть применена для низких величин энтальпии, например, для перехода алмаза в графит: $C_{\text{алмаз}} = C$ (графит).

При высоких величинах энтальпии перехода напряженной формы углерода в графит температура может достигать 5000 – 6000 К (табл. 2). При температурах 5000 – 6000 К графит возгоняется, и существует в нескольких фазах, что существенно осложняет расчеты. Более того, графит в виде пара образует целую гамму молекул с различной атомностью, равновесие между которыми не исследовано.

Таблица 2 – Расчетные значения адиабатической температуры фазового перехода напряженных форм углерода в графит в нулевом и первом приближениях

Соединение, формула	Изменение энтальпии, кДж/моль	Расчетное приближение, значение адиабатической температуры, К,	
		<i>0</i>	<i>1</i>
Циклопропатриен	-470.2	18374	4381
Циклобугадин	-616.4	18066	4311
Дициклопропин	-778.4	18251	4352
Тетрациклобутинциклобутан	-1626	15885	3827
Додекациклопропан	-2264	26542	4890
Кубаноктациклопропан	-1763	20668	4724
Полигептациклопропан	-858.2	20122	4768
Полициклопропин	-1205	47089	6036
Атомарный углерод	-716	83939	8343

Адиабатическая температура горения обычного углерода (графит) в кислороде не превышает 3539 К вследствие диссоциации оксида

углерода (IV) [11], но при горении напряженных форм углерода развиваются более высокие температуры. Точность расчетов не высока (по приблизительным оценкам точность расчетов лежит в пределах 10–20%), поэтому они выполнены в нулевом, первом и втором приближениях, табл. 3.

Особенность горения напряженных переходных форм углерода заключается в том, что в адиабатическом режиме при парциальных давлениях компонентов порядка одной атмосферы ($\sim 10^5$ Па) вследствие высоких энергетических характеристик процессов происходит практически полная диссоциация оксида углерода (IV) с образованием большого количества оксида углерода (II).

Таблица 3 – Расчетные значения адиабатической температуры горения в кислороде напряженных форм углерода

Соединение, формула	Температура, К (степень диссоциации CO ₂)		
	Нулевое приближение	Первое приближение	Второе приближение
Циклопропатриен	16523 (0)	4499 (0.95)	3921 (0.91)
Циклобугадин	16445 (0)	4472 (0.94)	3897 (0.90)
Дициклопропин	16492 (0)	4469 (0.94)	3893 (0.90)
Тетрациклобутинциклобутан	15886 (0)	4306 (0.92)	3778 (0.88)
Додекациклопропан	18616 (0)	4947 (0.99)	4947 (0.99)
Кубаноктациклопропан	17111 (0)	4863 (0.98)	4863 (0.98)
Полигептациклопропан	16971 (0)	4723 (0.96)	4713 (0.95)
Полициклопропин,	23879 (0)	5640 (0.99)	5345 (0.99)
Атомарный углерод	33319 (0)	8123 (0.99)	7674 (0.99)

Несмотря на низкую точность расчетов, можно с высокой степенью достоверности отметить, что энергетические характеристики напряженных форм углерода могут превышать параметры горения традиционных углеводородов и некоторых систем водородной энергетики (табл. 3).

Выводы

1. Высказана гипотеза, что существуют переходные формы углерода C_n , имеющие напряженную структуру и обладающие высокими значениями энтальпии образования веществ, достигающими 11...33 МДж/кг.

2. Методами молекулярного моделирования показано, напряженные молекулярные структуры с общей формулой C_n , достаточно устойчивы и могут существовать длительное время без изменений.

3. Технология напряженных переходных форм углерода в энергетике – основа получения энергетических систем с высокими удельными показателями, превышающими традиционные углеводородные топлива – высоких температур и теплоты сгорания.

4. Выявлены особенности процессов горения в кислороде напряженных переходных форм углерода, в частности, высокие величины степени диссоциации оксида углерода (IV), достигающие 0.9...0.99.

5. Показано, что переход напряженных циклических структур углерода в стабильную фазу графита может протекать в виде взрыва с выделением большого количества энергии.

Список литературы:

1. Касаточкин В.И. Переходные формы углерода. М.: Наука, 1969. С. 7-16.
2. Уббелодде А.Р., Льюис А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
3. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
4. Касаточкин В.И., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. О цепном полимере углерода – карбине. М.: Наука, 1969. С. 17-26.
5. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. // Nature. 1985. № 6042 (318). P. 162-163.
6. Фанина Е.А., Кальчев Д.Н. Исследования электрической проводимости композитов углеграфитовых материалов и титаната бария в технологии функциональных материалов и изделий строительного назначения // Вестник БГТУ им В.Г. Шухова. 2013. № 1. С. 30-32.
7. Общая органическая химия / Под общ.ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения / Под ред. Дж. Ф. Стоддарта. Пер. с англ. / Под ред. Н. К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. 736 с.
8. Garwood R. F. // Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2nd edn, ed. S. Coffey, Elsevier, Amsterdam. Vol. 1A. 1964. P.p. 7–69.
9. Brachel H. Von, Bahr V. Methoden der Organischen Chemie. (Houben-Weyl), Thieme, Stuttgart. Vol. 5. 1970. P. 590.
10. Лопанов А.Н. Молекулярное моделирование переходных форм углерода. Циклоэнергетика: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. 183 с.
11. Лопанов А.Н. Критические процессы: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. 210 с.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ МОНОЛИТОВ СУСПЕНЗИИ ИЗ НАТРИЙ-КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

**Месяц М.В., аспирант,
Онищук В.И., канд. техн. наук, проф.,
Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.,
Гливук А.С., студент**

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

Механическая активация боя натрий-кальций-силикатного стекла позволяет получить стекольную суспензию, близкую по своим свойствам к высококонцентрированным вяжущим керамическим суспензиям. Тем не менее, одним из важнейших отличий стекольной суспензии от ВКВС [1] является необратимый процесс трансформации ее структуры, сопровождающейся переходом в определенном временном интервале из вязко-текучего состояния в монолитный камень [2]. Это специфическое свойство позволяют отнести её к классу вяжущих веществ и в дальнейшем рассматривать её для применения в указанном направлении, выявить возможности совершенствования ее свойств и структуры и определить ее эффективность в сравнении с существующими вяжущими веществами.

В данной работе приведены результаты исследования прочностных характеристик искусственного стеклокерамического камня из базовой стекольной суспензии и суспензий, модифицированных соединениями различной химической природы. При этом следует отметить, что модификация производилась не на стадии формирования структуры суспензии, а в процессе ее стабилизации перед выработкой с получением экспериментальных образцов.

Химическая модификация монолита стекольной суспензии представляет определенный интерес потому, что не требует создания дополнительных условий и применения сложного оборудования. Модификаторы структуры обычно вводятся в незначительном количестве, что позволяет, изменяя в небольшой степени химический состав суспензии, придавать ей новые свойства.

Исследования изменения свойств во времени произведены с использованием традиционного оборудования для испытаний вяжущих материалов. В качестве временного интервала выбраны 3 точки: 7, 28 и 90 суток.

Результаты выявления предела прочности при сжатии искусственного стеклокерамического камня, полученного на основе базовых и модифицированных суспензий, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Предел прочности при сжатии экспериментальных образцов

Составы экспериментальных образцов	Предел прочности при сжатии, МПа		
	7 суток	28 суток	90 суток
Суспензия без добавок, после выработки	4,46	7,13	9,88
Суспензия без добавок, стабилизированная	5,48	14,75	24,03
Суспензия +1% жидкого стекла	5,31	9,79	14,27
Суспензия +3% жидкого стекла	5,06	5,13	5,20
Суспензия +5% жидкого стекла	3,97	6,26	8,55
Суспензия +5% жидкого стекла +1% ортофосфорной кислоты	3,49	3,28	3,07
Суспензия +1% жидкого стекла + 1% коллоидной составляющей	4,62	7,21	9,81
Суспензия +1% коллоидной составляющей суспензии	4,73	7,81	10,89
Суспензия + 1% 1n соляной кислоты	2,41	3,19	3,98
Суспензия + 3% воды	2,68	6,21	9,74

В качестве химических модификаторов выбирались вещества, потенциально способные изменять коллоидно-химическое состояние суспензии. Так как непосредственная оценка изменения структурных параметров монолита суспензии представляется весьма сложной, за основу бралась способность модификатора влиять на прочность испытуемых образцов, а, следовательно, на химические связи, образующиеся между структурными компонентами.

В ходе эксперимента модификаторы добавлялись в суспензию, взятую сразу после выработки. Как показывают результаты испытаний, стабилизированная суспензия показывает значительно большие значения прироста прочности с течением времени.

Химические модификаторы, использованные в ходе эксперимента подразделялись на кислотные и основные. Влияние кислотных

модификаторов исследовалось в меньшей мере в силу того, что они явно негативно влияли на прочность образцов. Основные модификаторы способствовали повышению прочности образцов. Так, модификация ортофосфорной кислотой, которая часто используется для усиления вяжущего эффекта, не привела к положительным результатам. Исходя из представлений о коллоидно-химической структуре суспензии [3], описанных ранее, можно предположить, что кислота способствовала пептизации частиц коллоидного кремнезема, связыванию ионов натрия и препятствовала образованию химических связей внутри монолита и его структуризации.

Использование в качестве модификатора соляной кислоты в меньшей мере влияет на свойства монолита, однако в сравнении с монолитом без добавок, набор прочности образца практически прекращается. Предположительный механизм взаимодействия такой же, как и с ортофосфорной кислотой.

Добавление воды в суспензию понижает объемную концентрацию твердой фазы, следовательно, снижает плотность и, как следствие, прочность отливка.

Наибольший интерес представляют модификаторы основной природы. Согласно теоретическим предположениям, именно щелочные силикаты способствуют седиментационной устойчивости суспензии и протеканию в ней процессов твердения. Для модификации использовались жидкое стекло (водный щелочной раствор силиката натрия, $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$), раствор коллоидной составляющей суспензии ($\text{pH} \sim 12$), предварительно выделенный сепарацией при помощи высокоскоростной центрифуги. Наряду с щелочными модификаторами использовались фтористые соли – гексафторсиликат натрия (Na_2SiF_6), используемый для успешного отверждения композиций на основе жидкого стекла и фторид кальция – CaF_2 .

Как известно [1], введение дополнительных жидких компонентов в суспензию сопряжено с понижением объемной концентрации твердой фазы C_v , что негативно сказывается на прочности образцов монолита. Но введение жидкого стекла, обладающего вяжущими свойствами, в количестве 1% сопровождается приростом прочности экспериментальных образцов на 20-25% (табл.1). Не менее важным с технологической точки зрения является и временное снижение вязкости суспензии (разжижение) при введении жидкого стекла, которое может обеспечить улучшение литевых характеристик суспензии или улучшение распределения наполнителя при получении композиционных материалов на основе таких суспензий.

Несмотря на положительное влияние жидкого стекла в количестве 1 мас.%, повышение его концентрации привело к относительному снижению прочности, что требует проведения дополнительных экспериментов, связанных с установлением границ эффективности применения жидкого стекла как модификатора структуры суспензии и стеклокерамического камня на ее основе.

В результате модификации выявлена не только возможность увеличения прочности, но и изменение сроков «схватывания» суспензий с образованием монолитного камня. Так при модификации структуры ортофосфорной кислотой было отмечено резкое сокращение сроков отверждения суспензии. Так отливка в формы образцов с добавкой ортофосфорной кислоты оказалась бы невозможной из-за быстрого увеличения вязкости испытуемой суспензии, что потребовало дополнительного введения жидкого стекла, удлинившего время для выработки суспензии.

Исходя из представлений о суспензии как о сложном многокомпонентном композите, твердение которого определяется содержащимися в ней растворами щелочных силикатов [2,3], было изучено влияние на процессы отверждения таких соединений, как кремнефтористый натрий и фторид кальция, влияние которых в качестве отвердителей композиций на основе жидкого стекла известны. Установлено, что введение этих соединений в отдельности и в их сочетании приводит к ускорению набора вязкости, при этом скорость отверждения и прочность полученного камня во многом зависит от их концентрации в суспензии.

Данные по прочности на сжатие отливок приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Предел прочности при сжатии экспериментальных модифицированных образцов в возрасте 7 суток

Модификатор	1% Na ₂ SiF ₆ + CaF	3% Na ₂ SiF ₆	1% CaF	1,5% Na ₂ SiF ₆	1% Na ₂ SiF ₆	1,5% CaF	3% CaF
Предел прочность при сжатии, МПа	11,0	6,64	12,1	9,73	10,33	16,68	11,37

Как видно из табл. 2. введение отвердителя в количестве, большем, чем 1,5% приводит к падению прочности отливок. Это может быть объяснено тем, что быстрое твердение суспензии препятствует

образованию регулярной, относительно упорядоченной структуры, обеспечивающей прирост прочности экспериментальных образцов.

Для дальнейшего выявления возможностей модификации монолита и установления прочностных характеристик, были предприняты эксперименты, обеспечившие данные о наборе прочности в длительном периоде времени – 28 и 120 суток. Следует отметить, что формирование структуры суспензии по режиму, отличающемуся от предыдущих, обеспечило увеличенное содержание коллоидной составляющей с диапазоном размера частиц от 5 до 50 нм с 1,5...2 до 2,5.. 3 мас.%.

Для более эффективного формирования образцов в смесь наряду с отвердителями вводился раствор силиката натрия в количестве 1%. Это позволило достичь максимальных значений прочности образцов на сжатие, что является решением технологической задачи применения монолита стекольной суспензии в качестве матрицы для создания на ее основе конструкционных материалов для различных технологических объектов.

Данные об использовании различных композиций модификаторов и прочности полученных экспериментальных образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Предел прочности при сжатии образцов монолита суспензии с модификаторами и отвердителем

Образец, состав модификаторов	Предел прочность при сжатии образцов, МПа в возрасте	
	28 суток	120 суток
1% NaF + 1% жидкого стекла	29,14	45,75
1% Na ₂ SiF ₆ + 1% жидкого стекла	38,54	31,68
1% CaF + 1% жидкого стекла	37,66	48,86
1% жидкого стекла	40,29	40,44

Из приведенных результатов видно, что предел прочность образцов в возрасте 28 суток, модифицированных только жидким стеклом, имеет наиболее высокие показатели, которые в течение времени (возраст 120 суток) практически не изменяются. Остальные модификаторы тоже оказывают положительное влияние на прирост прочности, но как показывают ее значения, это влияние неоднозначно, что требует дополнительного проведения экспериментов в указанном направлении. При анализе полученных значений в настоящее время можно отметить, что наибольший прирост прочности образцов возрасте 120 суток наблюдается при модификации суспензии фторидом кальция и жидким стеклом. Вероятно, в ходе процессов отверждения в смеси протекают

реакции образования силикатов кальция, сходные с процессами, проходящими в ходе твердения цементов. Перспективным представляется дальнейшее исследование влияния солей кальция, как модификаторов стекольной суспензии. Введение кремнефтористого натрия, как уже отмечалось, замедляет набор прочности отливок, следовательно, данный модификатор может быть использован там, где первоочередным фактором является именно быстрое твердение суспензии, а не максимальная прочность в будущем.

Подводя итоги можно сделать следующие выводы по модификации высококонцентрированной вяжущей суспензии на основе стекла:

1. Эффективными являются модификаторы, сходные по своей природе с исследуемым материалом.

2. Модификация суспензии раствором жидкого стекла в количестве не более 1,5% улучшает прочностные характеристики образцов и способствует их лучшему формованию.

3. Кремнефтористый натрий, вводимый как отвердитель, позволяет управлять сроками твердения суспензии, но негативно сказывается на прочностных характеристиках образцов.

4. Перспективным представляется изучение модификаторов, содержащих фториды кальция, так как они способствуют набору прочности монолита, вероятно в результате образования в смеси силикатов кальция.

В целом следует отметить, что решение вопросов модификации структуры и свойств суспензии из натрий-кальций-силикатных стекол имеет важное технологическое значение, так как открывает перспективы получения новых материалов, конструкционного, теплотехнического и специального назначения.

Список литературы:

1. Пивинский Ю.Е. Керамические вяжущие керамобетоны. М.: Металлургия, 1990. 272 с.
2. Онищук В.И., Жерновая Н.Ф. Физико-химические аспекты формирования структуры ультрадисперсных стекольных суспензий // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2010. № 3. С. 104-108.
3. 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. Ч. 2. С. 413-418.

О ФОРМИРОВАНИИ ЦЕМЕНТНОЙ ПЫЛИ И ПЕРСПЕКТИВАХ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СТЕКЛОВАРЕНИИ

**Минько Н.И.,¹ д-р техн. наук, проф.,
Аткарская А.Б.,² д-р техн. наук, проф.,
Зайцева М.И.,² ст. препод.**

*¹Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

*²Новороссийский филиал Белгородского государственного
технологического университета им. В.Г. Шухова*

Заводы, особенно производящие цемент по сухому способу, являются источниками весьма интенсивного пылеобразования. Как показывают исследования и производственный опыт, возврат пыли в технологический процесс не всегда оправдан и целесообразен, поскольку в ряде случаев может ухудшать качество продукции. Следовательно, проблема утилизации пыли цементного производства является достаточно актуальной. В представленной работе объектами исследования являлись сырье, сырьевая мука и клинкер цементного завода, работающего по сухому способу производства и использующего мергель в качестве исходного сырья.

Задачи исследования:

- изучение размалываемости исходных материалов- высоко- и низкоизвесткового мергелей и пиритных огарков;
- сопоставление химического состава исходного сырья, сырьевой муки и пыли. Сырьевая мука отбиралась после силосов сырьевой мельницы, пыль – в транспортерах пыли;
- изучение варочных свойств стекла массовых марок при введении в состав шихты пыли цементного производства.

Методы исследования. Содержание оксидов кальция, кремния, алюминия и железа во всех продуктах определялось с помощью прибора Oxford Lab-X 3500. Потери при прокаливании (ППП) оценивали гравиметрически. Гранулометрический анализ проводился на приборе Microsizer.

Размалываемость сырьевых материалов. Пробы низкоизвесткового, высокоизвесткового мергелей и пиритных огарков были высушены до постоянного веса и размолоты в лабораторной мельнице по идентичным режимам. Результаты исследований гранулометрического состава приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Размер частиц в исследованных исходных материалах

Наименование материала	Гранулометрический состав, мк						
	< 5	5-10	10-20	20-30	30-50	50-80	> 80
Низкоизвестковый мергель	60,05	1,16	0	0	0,13	2,68	35,53
Высокоизвестковый мергель	40,46	2,98	0,82	0,42	4,67	8,63	42,02
Пиритные огарки	100	0	0	0	0	0	0

Количество крупных частиц размером более 80 мкм максимально в пробе высокоизвесткового (42%), уменьшается до 35,5% для низкоизвесткового мергеля и минимально – для пиритных огарков (0%). Доля мелкодисперсной фазы (менее 5 мкм) достигает 100% для пиритных огарков, уменьшается до 60% (низкоизвестковый) и 40% для высокоизвесткового мергеля.

То есть, в порядке улучшения размалываемости компоненты сырьевой смеси располагаются в ряд: огарки > низкоизвестковый мергель > высокоизвестковый мергель.

Можно ожидать, что мелкодисперсная часть размолотых низкоизвесткового мергеля и пиритных огарков в первую очередь будет выноситься из тепловых агрегатов цементного производства в виде пыли. Вынос частиц в виде пыли должен быть тесно связан как минимум с двумя составляющими:

– дисперсностью частиц, определяемой размалываемостью материала;

– плотностью материала.

В соответствии со справочными данными плотности магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 – основных кристаллохимических фаз пиритных огарков, равны соответственно 5,2 и 5,25 г/см³. Плотность кальцита ($CaCO_3$) – одного из минералов, составляющих мергель – 2,71 г/см³, а глинистого компонента – 1,7-2,1 т/м³.

То есть с учетом размалываемости компонентов сырьевой смеси и плотности отдельных составляющих можно допустить, что выноситься в виде пыли из тепловых агрегатов должна преимущественно глинистая составляющая мергеля.

Изучение химического состава фракций исходных материалов.

Высушенные пробы низко- и высокоизвесткового мергелей подвергли помолу в лабораторной мельнице по идентичному режиму и

рассеву через сито с размером ячеек 0,08 мм. Результаты химического анализа средней пробы и фракций приведены в таблице 2. Анализировался исходный материал (графа «до» в табл. 2) и прошедший высокотемпературную обработку (прокаливание – графа «после» в табл. 2).

Таблица 2 – Результаты химического анализа фракций высоко- и низкоизвесткового мергеля

Проба	Содержание, масс. %									
	ППП		SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		CaO	
	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после
Низкоизвестковый мергель										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Средняя	30,7*	0	34,3	49,5	7,1	10,2	2,9	4,2	25,1	36,1
< 0,08	33,6*	0	32,5	48,8	6,4	9,6	2,8	4,2	24,9	37,5
> 0,08	Данных нет, количество материала недостаточно для анализа									
Высокоизвестковый мергель										
Средняя	38,8*	0	9,8	15,9	3,1	5,1	1,3	2,1	46,9	76,8
< 0,08	37,2*	0	11,3	18,0	3,4	5,4	1,2	1,8	46,9	74,8
> 0,08	39,2*	0	7,9	13,0	1,5	2,4	0,8	1,3	50,6	83,2

* - Вычислено по разности

Значительная мягкость и высокая размалываемость низкоизвесткового мергеля не позволила получить достаточное для анализа количество материала с размером частиц менее 0,08 мм.

Оксиды кремния и алюминия входят преимущественно в состав глинистой составляющей. Из табл. 2 видно, что во фракции <0,08 мм пробы высокоизвесткового мергеля концентрации SiO_2 и Al_2O_3 выше, чем в средней пробе и фракции >0,08 мм. Это подтверждает предположение о том, что глинистая составляющая высокоизвесткового мергеля склонна к переизмельчению и формированию мелкодисперсной фракции.

Оксид железа является составной частью и карбонатной, и глинистой составляющей, поэтому четкой закономерности в изменении содержания Fe_2O_3 в разных фракциях высокоизвесткового мергеля не обнаружено.

Химический анализ фракций муки показал, что мелкодисперсная (<0,08 мм) по сравнению с крупной (>0,08 мм) фракцией обогащена оксидом алюминия – преимущественным компонентом глинистой части, и оксидом кальция, входящим в состав известняковой части мергеля.

Пыль представляет собой мелкодисперсный продукт с преимущественным размером частиц менее 5 мкм – 75,72%; количество фракции 5-20 мкм существенно меньше 21,53%. Химический анализ показал, что пыль преимущественно представлена легко размалываемой и глинистой составляющей мергеля, имеющей низкую плотность и легко выносящуюся с потоком газов из тепловых агрегатов цементного производства. Действительно, мелкодисперсная фракция пыли обогащена оксидом кремния и Al_2O_3 , входящими в глинистую составляющую. CaO (известковый компонент мергеля), концентрируется во фракции более 0,08 мм.

В ходе исследования установлено, что химический состав пыли цементного производства позволяет использовать ее в качестве компонента шихты для варки стекла массовых марок.

Нами были изучены процессы стеклообразования в стекольной шихте с добавкой пыли с позиции ее повышенной по сравнению с традиционными материалами дисперсности. Для исследования выбран состав теплозащитного стекла (табл. 3), в шихту для его варки вводили от 5 до 15 мас. % пыли цементного производства (ЦП). При этом сульфат натрия и мел в шихты с ЦП не входил, поскольку концентрации SO_3 и оксида кальция в пыли весьма высоки.

Таблица 3 – Состав стекла

Массовое содержание оксидов в стекле, %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+MgO	Na ₂ O+K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Σ
72,5	1,5	10,4	15	0,6	100

Повышение концентрации пыли благоприятно сказывается на спекании таблеток, что количественно выражается в увеличении усилия их разрушения. При фиксированной температуре рост содержания пыли в образцах сопровождался снижением потерь массы таблеток. Причина этого явления заключается в том, что мел, практически на 100% состоящий из CaCO₃, полностью замещен ЦП, в которой оксид кальция представлен не только карбонатом, но, как показали результаты рентгенофазового анализа, также устойчивыми при нагреве силикатами. Другой причиной является увеличение химической активности шихты, обусловленное снижением размера частиц, вводимых с ЦП. Действительно, удельная поверхность шихт последовательно повышается с 1163 для контрольного до 1314 см²/г для образца с 15% пыли.

Известно, что поверхностная энергия порошкообразного вещества, пропорциональна его дисперсности и оказывает существенное влияние на активность материала в химических реакциях. Поэтому одной из наиболее вероятных причин интенсификации спекания и упрочнения таблеток, а также ускорения разложения компонентов шихты, несомненно, является использование для шихтоприготовления мелкодисперсной, химически активной пыли цементного производства.

Таким образом, применение отходов цементного производства, в частности, пыли, улавливаемой электрофильтрами, в производстве стекла позволяет полностью изъять из состава шихты карбонат кальция, вводимый мелом или известняком, и сульфат натрия.

С повышением концентрации пыли интенсифицируются процессы спекания и прочность таблетированных образцов. При фиксированной температуре обработки потери в массе уменьшаются с ростом содержания в шихте пыли. Обнаруженные эффекты объясняются с позиции изменения дисперсионного состава шихт.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БОЯ ЭЛЕКТРОВАКУУМНОГО СТЕКЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛОТАРЫ

**Минько Н.И., д-р техн. наук, проф.,
Жерновая Н.Ф., канд. техн. наук, доц.,
Морозова И.И., канд. техн. наук, доц.,
Дорохова Е.С., аспирант**

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

Согласно классическим представлениям теории стекловарения химический состав обратного стекольного боя должен соответствовать составу навариваемого стекла. Соблюдение этого правила рассматривалось как одно из необходимых условий получения однородной стекломассы и качественных стеклоизделий с высокими эксплуатационными свойствами [1].

В настоящее время во всем мире прослеживается устойчивая тенденция к увеличению доли обратного боя, особенно в производстве самого массового продукта стекольной промышленности – стеклянной тары [2-6]. Такая тенденция полностью оправдана комплексом позитивных технологических, теплотехнических, экологических и, как следствие, экономических и социальных факторов и успешно реализована в странах, где налажен сбор «вторичного» стеклобоя [7].

В производстве стеклотары с учетом достигнутого коэффициента использования стекломассы (КИС) 0,94-0,96 очевидна необходимость использования «вторичного» стекольного боя и ввиду этого неизбежны нарушения требования идентичности химических составов навариваемого стекла и боя. Различия химических составов тарных стекол отечественных производителей (табл. 1) [8] предопределяют значительные колебания составов покупного стекольного боя, а существующие в России системы сбора и подготовки «вторичного» боя не могут обеспечить его однородность.

В то же время в современных стекловаренных печах предусмотрен комплекс мероприятий, направленных на интенсификацию гомогенизации стекломассы, включающий высокотемпературную варку, гидродинамические методы, особенности конструкции отдельных узлов печи и т.п. Автоматизированный контроль всех параметров технологического процесса является гарантом производства продукции высокого качества.

Таблица 1 – Колебания химических составов тарных стекол

Содержание в стекле, мас. %	Оксиды							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F _x O _y	SO ₃
max	72,90	4,25	10,50	4,25	15,00	1,45	0,41	0,30
min	70,10	1,05	5,25	1,40	12,65	0,07	0,04	0,11

Следует отметить также, что в последние годы стеклянную тару стали выпускать на ряде заводов России, производивших ранее строительное, электровакуумное, сортовое и другие виды стекол. Для таких предприятий представляет интерес использование накопившихся ранее запасов боя в производстве стеклотары.

В свете изложенного рассмотрена возможность использования в производстве бесцветной и полубелой тары боя электровакуумного стекла марки С93-2, запасы которого только на ООО «Стеклолит» составляют более 2 тыс. т.

В табл. 2 показаны изменения химического состава тарного стекла марки БТ-1 в связи с использованием боя стекла С93-2 до 20 мас. %.

Таблица 2 – Химические составы стекол с использованием боя стекла С93-2

К-во боя, мас. %	Содержание оксидов, мас. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	RO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O	F ⁻	Sb ₂ O ₃
БТ-1	72,0	2,5	3,2	7,8	-	11,0	-	13,6	0,4	14,0	-	-
С93-2	67,5	5	-	-	12	12	0,4	7	7	14	0,9	0,35
5	71,78	2,63	3,04	7,41	0,60	11,05	0,02	13,27	0,73	14,00	0,05	0,02
10	71,55	2,75	2,88	7,02	1,20	11,10	0,04	12,94	1,06	14,00	0,09	0,04
15	71,33	2,88	2,72	6,63	1,80	11,15	0,06	12,61	1,39	14,00	0,14	0,05
20	71,10	3,00	2,56	6,24	2,40	11,20	0,08	12,28	1,75	14,00	0,18	0,07

Согласно ГОСТ Р 52022-2003 «Тара стеклянная для пищевой и парфюмер-но-косметической продукции. Марки стекла» стекло марки БТ-1 должно соответствовать следующему химическому составу, мас. %: 72,0^(+1,5 -2,0) SiO₂; 2,5^(+1,0 -1,3) Al₂O₃; 11,0 (±1,5) RO; 14,0 (±0,9) R₂O; не более 0,1 Fe₂O₃; не более 0,5 SO₃. Таким образом, если вводимые с боем стекла С93-2 оксиды бария и лития учесть в сумме оксидов RO и R₂O соответственно, то все составы (см. табл. 2) можно отнести к марке БТ-1.

В расчетных составах наряду с традиционными для тарных стекол оксидами присутствуют Li₂O, Sb₂O₃, BaO, K₂O, F⁻. Каким образом скажется на технологии и свойствах тарных стекол подобная

модификация составов? Известно [1], что увеличение числа оксидов (принцип многокомпонентности) уменьшает склонность стекла к кристаллизации. Наличие поверхностно активных оксидов калия и сурьмы должно привести к снижению поверхностного натяжения стекломассы и ускорению процесса осветления. Оксид лития в силу явления контрполяризации ослабляет связь Si–O [9], что может привести некоторому снижению вязкости расплава. Присутствие в составе стекла одновременно трех щелочных оксидов и оксида бария повысит химическую устойчивость [1,9]. Таким образом, компоненты, вводимые боем электровакуумного стекла марки С93-2, окажут положительное влияние, как на процесс стекловарения и технологические характеристики стекла, так и эксплуатационные свойства стеклоизделий.

В данном случае бой электровакуумного стекла можно рассматривать как дешевое вторичное сырьё, заменяющее дорогостоящие и дефицитные сырьевые материалы, использование которых в производстве тары весьма желательно, но невозможно.

Приведенные рассуждения были проверены комплексом расчетных и экспериментальных исследовательских работ.

Показано, что введение в шихту боя электровакуумного стекла приводит к снижению технологических температур варки и капли (табл. 3), что потребует корректировки температурного режима в варочной части печи и на выработке. Температурный режим отжига практически не зависит от количества используемого боя электровакуумного стекла, так как изменения температуры стеклования весьма незначительны, а практические режимы отжига, как правило, имеют достаточный запас надежности.

Таблица 3 – Значения характеристических температур исследованных стекол

Количество боя, мас. %	Значения характеристических температур, °С, и выработочных индексов						
	варки (lgη = 1)	капли (lgη = 2)	Литглтона (lgη = 6,65)	стеклования (lgη = 12,3)	СССМ, %	ТИФ, °С	ИК, °С
0 (БТ-1)	1522	1229	723	539	103,4	184	24
5	1508	1223	722	538	103,3	184	24
10	1498	1216	720	537	102,9	183	23
15	1485	1209	718	536	102,1	182	22
20	1479	1202	714	534	101,7	180	20

Введение боя электровакуумного стекла несколько снижает расчетные значения сравнительной скорости стеклоформирующих машин

(СССМ) на 1...1,5% [8]. Значения температурных интервалов формирования (ТИФ) и индексов кристаллизации (ИК) практически не изменяются и исключают возможность кристаллизации стекломассы при выработке.

Экспериментальная оценка влияния боя электровакуумного стекла на интенсивность стекловарения выполнена путем исследования кинетики процесса стеклообразования при 1000°C (методом «остаточного» кварца) в двух типах шихт, содержащих: первая – 15% тарного боя; вторая – 15% тарного и 15% электровакуумного стеклобоя. На рентгенограммах продуктов термообработки шихт идентифицирована одна кристаллическая фаза – «остаточный» кварц (d/I_{110}): 3,343/100; 4,26/35; 1,817/17. Высота наибольшего пика с $d = 3,343$ принята за 100% (шихта «85:15», время термообработки 1 ч) и рассчитаны относительные интенсивности аналогичных пиков в других шихтах (рис. 1).

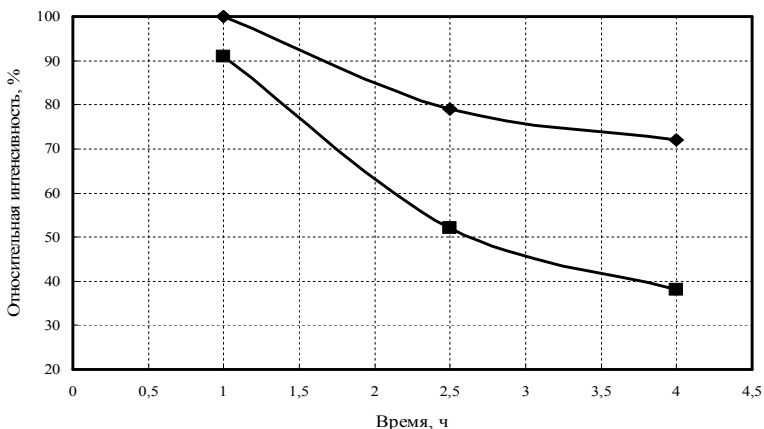


Рисунок 1 – Кинетика процесса стеклообразования

Очевидно, что введение повышенного количества боя (30%) с использованием, в том числе, 15% боя электровакуумного стекла С93-2 интенсифицирует процесс стеклообразования. Наряду с этим, введение в шихту боя электровакуумного стекла приводит к снижению величины тепла, расходуемого на варку. Результаты расчетов теоретически необходимого тепла ($Q_{теор}$), выполненных для шихты стекла БТ-1 с

учетом введения различного количества стекольного боя (как тарного, так и электровакуумного), показаны на рис. 2.

Снижение расхода тепла на стекловарение создает предпосылки для корректировки температурного режима стекловаренной печи, которая, как правило, производится путем уменьшения расхода топлива. Расчеты показали, что с учетом коэффициента полезного действия печи (19%) экономия газа при использовании 30% стекольного боя, в том числе 15% электровакуумного, составит 6% [10].

$Q_{\text{теор}}$,
кДж/кг

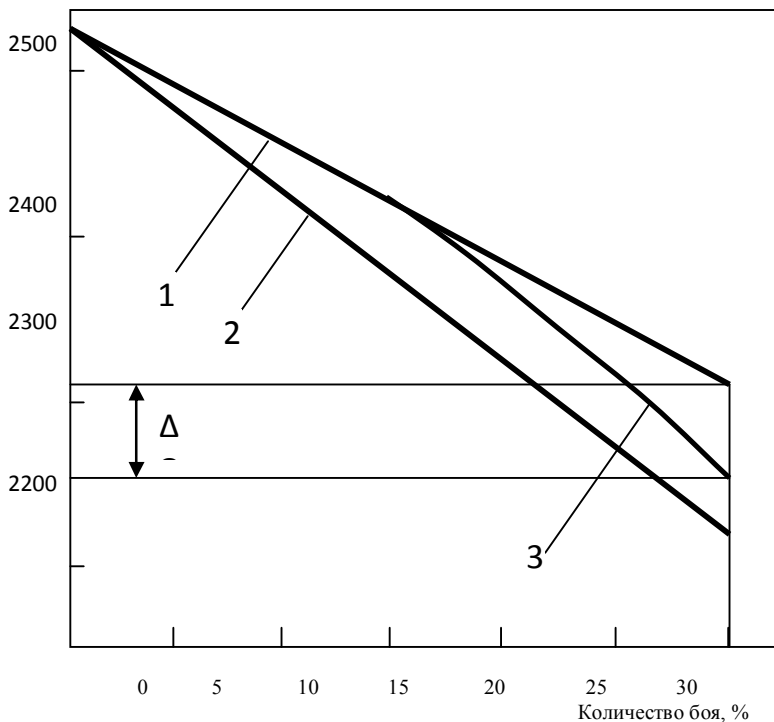


Рисунок 2 – Зависимость теоретических затрат тепла на варку стекла количества используемого стекольного боя: тарного (1), электровакуумного (2), смешанного (доля тарного боя - 15%) (3)

Снижение расхода тепла на стекловарение создает предпосылки для корректировки температурного режима стекловаренной печи, которая, как правило, производится путем уменьшения расхода топлива.

Наиболее важными физико-химическими свойствами тарного стекла, определяющими надежность и длительность эксплуатации, конкурентоспособность стеклотары являются прочностные характеристики, термостойкость и химическая устойчивость. В табл. 4 показано влияние на их значения введения боя электровакуумного стекла.

Таблица 4 – Физико-химические свойства стекол

Кол-во боя стекла С93-2, мас. %	Свойство стекла				
	Плотность, кг/м ³	Модули, ГПа		ТКЛР, $\alpha 10^7, K^{-1}$	Водоустойчивость, мл 0,01 н НСl
		упругости	сдвига		
БТ-1 (0)	2 475	70,3	28,5	85,9	0,85
5	2 481	70,2	28,4	86,0	0,80
10	2 487	70,0	28,3	86,1	0,75
15	2 493	69,8	28,2	86,2	0,70
20	2 499	69,6	28,1	86,3	0,65

Обращает на себя внимание заметное повышение химической устойчивости стекла, вследствие проявления действия принципа многокомпонентности, полищелочного эффекта, увеличения содержания оксида алюминия.

Выполненный комплекс расчетно-экспериментальных работ показал возможность использования в производстве тарного стекла боя электровакуумного стекла С93-2 в количестве 10...15%. При одновременном использовании собственного обратного боя в количестве 15% соотношение «шихта : бой» составит 70 : 30, что характерно для отечественных тарных заводов. Введение в шихту боя электровакуумного стекла позитивно отразится на технологии производства, приведет к снижению расхода топлива, повысит эксплуатационные свойства продукции.

Введение боя в состав шихты следует осуществлять поэтапно. Учитывая суточную производительность и емкость стекловаренной печи наиболее целесообразно применить следующую схему. Через каждые 5 суток добавлять в шихту по одному проценту боя электровакуумного стекла. Таким образом, в течение двух месяцев количество боя в шихте достигнет 10...15%. В течение начального периода введения боя электровакуумного стекла следует производить

особо тщательный контроль процесса производства и качества продукции.

Список литературы:

1. Химическая технология стекла и ситаллов. Учебник для вузов/М.В. Артамонова, М.С. Асланова, И.М. Бужинский и др.: Под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
2. Сбор, переработка и использование стекольного боя: Обзор/ВНИИЭСМ. М., 1987. Вып. 1. 48 с.
3. Мелконян Р.Г. Стеклобой. Вторая жизнь // Стекло мира. 1997. Вып. 4. С. 57-59.
4. Мелконян Р.Г. Утилизация стеклобоя // Стекло мира. 1998. Вып. 1. С. 27-28.
5. Использование стеклобоя в стекловарении / Н.Н. Щеглова, Р.И. Севостьянов, К.С. Каткова, Г.М. Микерова // Стекольная промышленность/ВНИИЭСМ. М., 1988. Вып. 7. С. 2-4.
6. Стеклобой. Вторая жизнь. Мировой опыт сбора, переработки и использования стеклобоя // Стекло мира. 1997. Вып. 1. С.56-62.
7. Минько Н.И., Болотин В.Н., Жерновая Н.Ф. Технологические, энергетические и экологические аспекты сбора и использования стеклобоя // Стекло и керамика. 1999. № 5. С. 3-5.
8. Гинсбург И.Е., Коновалова Л.Д., Юрков Л.Ф. Эволюция составов тарных стекол // Стекло и керамика. 1999, 2000. №№ 4, 5, 6, 7, 8.
9. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
10. Лазько Е.А., Минько Н.И., Бессмертный В.С., Лазько А.А. Современные тенденции сбора и переработки стекольного боя // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 2.

ЗАВИСИМОСТЬ ЩЕЛОЧЕСТОЙКОСТИ СТЕКОЛ ОТ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОСТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ВАРКИ

Минько Н.И., д-р техн. наук, проф.,
Морозова И.И., доц.

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

В современной технологии строительства широко применяют конструкции, содержащие металлическую арматуру. Замена стальной арматуры неметаллической позволяет экономить значительное количество металла и получить для промышленности строительных материалов конструкции и изделия с новыми свойствами.

Получение стеклоцемента и стеклобетона основано на включении в бетонную или цементную смесь щелочестойкого волокна, способного в процессе работы композиции воспринимать более высокие по сравнению с матрицей растягивающие напряжения.

Прочность стеклоцемента определяется щелочестойкостью стеклянного волокна, составом и свойствами цементной матрицы, а также степенью взаимодействия на границе раздела стекловолоконно-цемент. Повысить щелочестойкость стекол можно путем модифицирования их составов.

Стекланные волокна подвергаются физическому и химическому воздействию со стороны цементного камня. Физическое воздействие обусловлено уплотнением со стороны контактной зоны стеклоцементного камня продуктами гидратации цемента и процессами их кристаллизации.

Химическая коррозия вызвана воздействием на стекловолоконно гидроксидов Са, содержащихся в жидкой фазе портландцемента. Поэтому устойчивость стекловолокон следует оценивать комплексом параметров, характеризующих процесс их разрушения: потерей массы, изменением диаметра и прочности [1].

По синтезу стекол, более устойчивых в цементной среде, проведен множество работ [2]. Однако в них не учитывались кислотно-основные свойства синтезируемых составов. Кислотно-основные свойства 3d- и 4f-элементов (Fe, Mn, Ti и др.) зависят от степени их окисления. 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 щелочеустойчивого стекловолокна требуются составы с более высоким содержанием Fe и других 3d-элементов, и возникает необходимость исследовать для этих условий смещение равновесия различных составов стекол, которые будут обладать различными кислотно-основными свойствами.

Оксиды железа играют важную роль в производстве различных изделий из стекла. Следовательно, необходимо знать и учитывать характер превращения оксидов Fe в условиях промышленного стекловарения [3].

В результате проведенных исследований установлено, что влияние характера газовой среды на превращения оксидов железа в основном сказывается на стадии нагрева шихты. Низкие скорости диффузионных процессов в расплавах приводят к тому, что в промышленных стекловаренных печах, в которых стекломасса вовлечена в производственный и конвективный потоки, соотношение оксидов железа не соответствует равновесным условиям.

Таким образом, при варке стекол, содержащих оксиды железа, их превращения начинают протекать в основном в твердой фазе, а затем в расплаве при высоких температурах.

Соотношение двух форм оксидов железа в стекломассе определяется температурой расплава. Достижение равновесия расплава с газовой средой требует длительного времени вследствие высокой вязкости расплава и низких коэффициентов диффузии [4].

Химическая стойкость к воде при увеличении содержания оксидов железа 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]. Наибольшее 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 научной работы, проведенной на кафедре стекла БГТУ им. В.Г. Шухова, являлось исследование влияния окислительно-восстановительных условий варки на щелочеустойчивость железосодержащих стекол в среде, имитирующей цементную.

Были изучены наиболее применяемые составы щелочестойких стекол и для исследований выбрано безжелезистое стекло. Путем его

модифицирования были получены и исследованы железосодержащие составы с содержанием железа до 12 % (табл. 1).

Таблица 1 – Составы экспериментальных стекол

Номер 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 _{KRed}	M _{KOx}
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

Состав 1 выбран как изначально щелочестойкий [7], 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 Al₂O₃, Fe₂O₃ и B₂O₃.

Варку стекол производили в лабораторной электрической силитовой печи при температуре 1450°C в окислительных и восстановительных условиях. Все стекла хорошо проварились, имели удовлетворительный внешний вид, но стекла, синтезированные в окислительных условиях, имели следы поверхностной кристаллизации.

Испытания на химстойкость проводили по ускоренной методике – кипячением в растворе цементной вытяжки в течение 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).

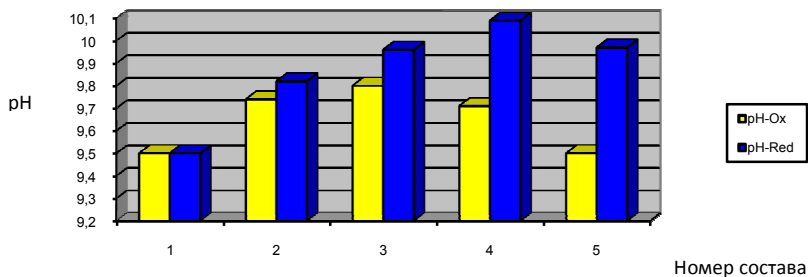


Рисунок 1 – Диаграмма изменения pH среды после кипячения

После термовлажностной обработки в среде цементной вытяжки определялись потери в массе (табл. 2 и рис. 2).

Таблица 2 – Устойчивость исследуемых стекол в среде цементной вытяжки

Номер состава	Потери в массе, г (%)			
	Стекла, сваренные в окислительной среде		Стекла, сваренные в восстановительной среде	
	г	%	г	%
1	0,26	13	0,09	4,5
2	0,22	11	0,04	2
3	0,37	18,5	0,02	1
4	0,1	5	0,01	0,5
5	0,2	10	0,01	0,5

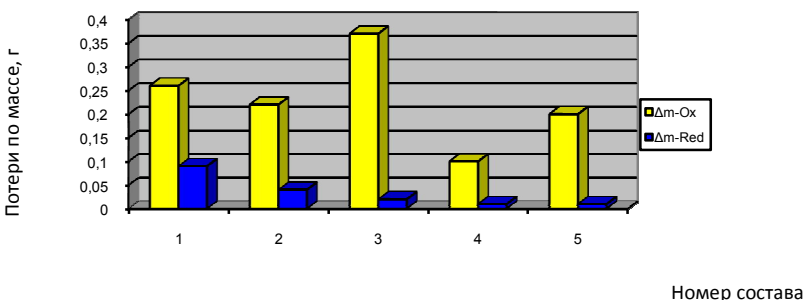


Рисунок 2 – Диаграмма потерь массы стекол после кипячения

Как видно, в среде цементной вытяжки щелочестойкость окисленных стекол 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 восстановленном стекле железо в виде FeO проявляет основные свойства, и при воздействии цементного раствора изменение по потерям в массе происходит 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.

Таким образом, стекла, содержащие оксиды железа, обладают более высокими показателями по химстойкости. Замена CaO на Fe_xO_y уменьшает потерю в массе стекол при кипячении в растворе цементной вытяжки, тогда как замена Al_2O_3 на Fe_2O_3 приводит к некоторому увеличению потери в массе.

Наиболее щелочестойкими оказались стёкла 4 и 5 составов, в которых произведена последовательная замена Al_2O_3 и B_2O_3 на Fe_xO_y . Присутствие небольшого количества B_2O_3 способствует некоторому снижению вязкости расплава и улучшает провар стекломассы.

Независимо от состава, все стекла, сваренные в восстановительных условиях, обладают 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%.

Следует также отметить, что в условиях окислительной среды жаро- и окалинотойкость металлических сплавов, их которых выполнены питатели и фильтры, недостаточно высоки, и с повышением рабочей температуры более 1100⁰С эксплуатационная стойкость деталей резко снижается. Поэтому восстановительные условия варки будут способствовать увеличению срока службы питателей.

Список литературы:

1. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Изд-во «Теплоэнергетик», 2002. 250 с.
2. Орлов Д.М. Теплоизоляционные материалы на основе стекла // Стройка. 2000. № 22. С. 10.
3. Минько Н.И., Морозова И.И. Использование вторичного и некондиционного сырья в технологиии стекломатериалов строительного назначения // Вестник центрального регионального отделения. Вып.13. Материалы Академич. науч. чтений «Научные и инженерные проблемы строительно-технологической утилизации техногенных отходов». Белгород: БГТУ им. В.Г.Шухова, 2014. С. 42-49.
4. Гулюян Ю.А. Условия превращения и равновесия оксидов железа при варке стекол // Стекло и керамика. 2004. № 1. С. 3.
5. Горбачев В.В., Ключин А.Б., Филатов Т.А. Влияние химического состава на кристаллизацию алюмосиликатных стекол //Физика и химия стекла. 1980. № 6. С. 663-668.
6. Минько Н.И., Минаков В.А. Изучение структурного состояния железа в стеклах системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ // Стекло и керамика. 1978. № 1. С. 1-4.
7. Минько Н.И., Морозова И.И., Павленко Т.Л. Стекловолокно для армирования цементных изделий // Стекло и керамика. 1998. № 7. С. 3-7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ШИХТ И СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ

**Минько Н.И., д-р техн. наук, проф.,
Нарцев В.М., канд. техн. наук,
Лавров Р.В.**

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

Для получения силикатных стекол традиционно используются природные сырьевые материалы и оксиды или соли элементов, входящих в состав стекла. Гидроксиды соответствующих элементов используются в относительно редких случаях, в основном NaOH для химической активации шихты [1-3], в технологии гидротермальной и каустифицированной шихт [4,5] и шихт на основе синтетических продуктов [6-10].

В последнее время, когда остро стоит вопрос ресурсо- и энергосбережения, встречаются вторичные продукты, содержащие ценные элементы в форме гидроксидов, например, щелочесодержащие, прошедшие опытно-промышленные испытания и внедрение [11,12]. На некоторых предприятиях прошли испытания по использованию гидроксида алюминия, как вторичного продукта, взамен глинозема.

В настоящей работе исследовались шихты и стекла, синтезированные с постепенной заменой традиционных сырьевых материалов (песка, соды, доломита, мела, ПШК), соответствующих ГОСТам, на гидроксиды: NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Al(OH)₃ и кремниевую кислоту cSiO₂*nH₂O с п.п.п 28%. Все исследования проводились в сравнении с традиционной шихтой тарного стекла, состав, мас %: SiO₂ - 72,1; Al₂O₃ - 1,9; CaO - 6,9; MgO - 4,9; Na₂O - 13,6; Cr₂O₃ - 0,25; SO₃ - 0,05. В качестве красителя использовался заводской портахром состава, мас. %: SiO₂ - 4,6; Al₂O₃ - 14,1; CaO - 0,3; MgO - 11,5; Fe₂O₃ - 26,0; Cr₂O₃ - 43,4. Количество вводимого портахрома составило 0,25 % во всех исследуемых составах шихт.

Рецепты шихт, рассчитанные с использованием средств векторно-матричного исчисления программы MSOFFICEEXCEL представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Рецепты шихт с использованием гидроксидов

Шихта	Сырьевые материалы , мас %.										
	песок	ПШК	доломит	сода	сульфат	портахром	Кремневая кислота	Al(OH) ₃	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	NaOH
Традиционная	67,62	7,20	22,98	21,64	0,093	0,58	-	-	-	-	-
С использованием SiO ₂ *nH ₂ O	-	7,82	22,46	21,96	0,093	0,58	83,15	-	-	-	-
С Al(OH) ₃	71,95	-	22,40	23,99	0,093	0,58	-	2,51	-	-	-
С Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂	67,90	7,56	-	22,03	0,093	0,58	-	-	9,06	6,71	-
С NaOH	67,90	7,24	22,53	-	0,093	0,58	-	-	-	-	15,68
Все гидроксиды и кр. кислота	-	-	-	-	0,093	0,58	89,78	2,86	9,39	6,69	17,62

Сырьевые материалы подвергали сушке в сушильном шкафу в течение двух часов. Температура сушки песка, ПШК, доломита, мела, портахрома составляла 105...110°С, соды – 250°С. После сушки все материалы в горячем состоянии высыпали в стеклянные емкости объемом 500 мл и плотно закрывали. При остывании в емкостях создавался вакуум.

Смешивание сырьевых материалов, согласно рецептам, осуществлялось в смесителе СБ-3 в течение 5 минут. Шихты с использованием гидроксидов комковались в отличие от сухой традиционной шихты. Полученные шихты хранились в герметически закрывающихся емкостях. Перед термообработкой шихты засыпались в корундовые тигли и помещались в вакуумный эксикатор.

Шихты предварительно увлажнялись дистиллированной водой со степенью 5%, брикетировались в формы с помощью ручного пресса. Термообработка шихт производилась в муфельной печи при

температурах 300°C -400°C -500°C-600 -700°C -800°C -900°C -1000°C-1150°C и выдержкой при каждой температуре в течение часа.

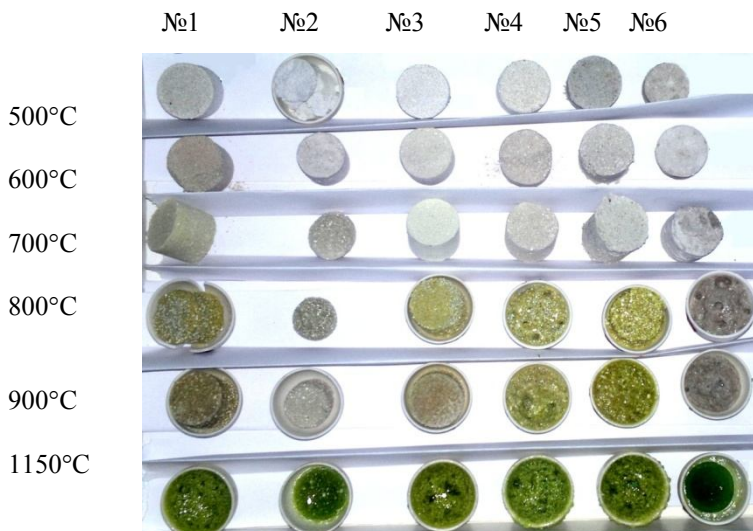


Рисунок 1 – Внешний вид брикетов после термообработки

Колонки: №1 – образцы шихт на традиционном сырье, №2 – на основе кремниевой кислоты, №3 – на основе гидроксидов Ca и Mg, №4 – на основе гидроксида Al, №5 – на основе каустика, №6 – на основе кремниевой кислоты и всех гидроксидов.

С повышением температуры наблюдалось потемнение шихт, а затем появление зеленого цвета вследствие образования эвтектической жидкой фазы и ее окраски хромом в форме Cr^{+3} [13]. Для шихт с NaOH этот процесс заметно происходил при наиболее низкой температуре – 500°C, вероятно, как результат реакции $SiO_2 + NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$ и образования первой эвтектики – остаточный NaOH + Na_2SiO_3 .

Появление зеленой окраски в шихте тарного стекла можно считать *индикатором появления расплава*, в котором растворился краситель.

При анализе потерь при термообработке шихт необходимо учитывать поведение отдельных исходных компонентов в процессе нагрева и наиболее вероятные реакции между ними. Процесс достаточно сложный, требует детального ступенчатого по температуре определения фазового состава каждой шихты. Поэтому в настоящей работе представлены наиболее вероятные превращения в шихтах.

В процессе термообработки изменение массы шихт происходило скачкообразно (рис.2).

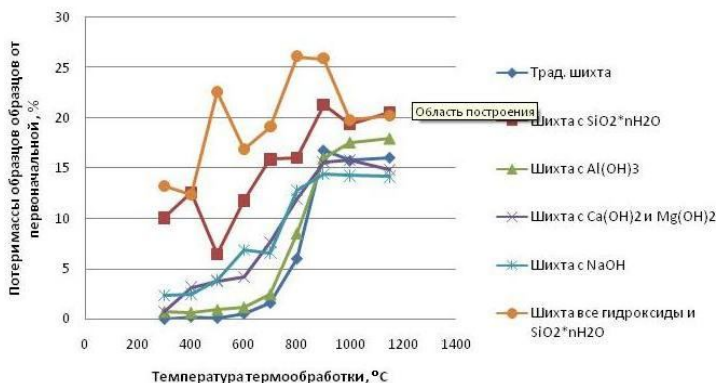


Рисунок 2 – Графики потери массы термообработанных брикетов шихт

Температуры потерь воды гидроксидами и физико-химических превращений других компонентов шихты (табл.2) показывают, что первым теряет воду гидроксид алюминия, общее количество потерь складывается из потерь других компонентов шихты. Потери массы шихты с гидроксидами коррелируют с содержанием групп-ОН (табл.3), вводимых в шихту, разложением карбонатов, сульфата и промежуточных соединений, образующихся в шихте в процессе нагрева.

Таблиц 2 – Температуры потери воды и фазовых превращений компонентов шихты [14]

Название	Формула	Плотность кг/м ³	Температура, °C
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	2424	180...200 – H ₂ O
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	2240	580 – H ₂ O
Кремниевая кислота	SiO ₂ *nH ₂ O	2100...2300	>1600
Гидроксид магния	Mg(OH) ₂	2350...2460	Разл. 200
Гидроксид натрия	NaOH	2130	320
Окись железа	Fe ₂ O ₃	5240	1565
Карбонат магния	MgCO ₃	3037	>350 разл.
Карбонат кальция	CaCO ₃	2930	825 разл.

Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	2698	884 , 890
Сода	Na ₂ CO ₃	2533	852,854

Таблица 3 – Содержание воды в шихтах при введении в их смесь гидроксидов в пересчете на состав стекла

Шихта	Содержание оксида в составе стекла, мас. %	Содержание H ₂ O по расчету шихты, %	Содержание групп (ОН) по к-ву вводимых атомов водорода, %
Традиционная шихта		0	0
С заменой песка на кремниевую кислоту SiO ₂ *nH ₂ O	SiO ₂ – 72,1	15,573	0,5184
С заменой полевошпатного концентрата на Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃ – 1,9	0,6524	0,038376
С заменой доломита на Ca(OH) ₂ и Mg(OH) ₂	CaO – 6,9 MgO – 4,9	Σ 2,929+6,6824 9,6353	0,10445 0,4781 = 0,25262
С заменой соды на NaOH	Na ₂ O – 13,6	8,030365	0,2591
С заменой компонентов на гидроксиды Al(OH) ₃ , Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , NaOH и SiO ₂ *nH ₂ O		Σ 32,305	Σ 1,398496

Наибольшее количество потерь наблюдается у шихт с кремниевой кислотой, что согласуется с количеством вводимой воды в шихту. При 900-1000°C количество потерь стабилизируется, так как в этом интервале процесс разложения исходных компонентов завершен, а реакции силикатообразования приходят к завершению.

Варка стекол производилась в электрической печи с карборундовыми нагревателями и компьютерным управлением в корундовых тиглях емкостью 100 мл при максимальной температуре 1420°C. Досыпка шихты в процессе варки не производилась.

После завершения часовой выдержки при 1420°C тигли со стекломассой извлекали из печи и помещали в предварительно нагретую до 600°C муфельную печь для отжига.

После охлаждения разделка тиглей производилась на алмазном круге.

Полученные образцы стекла в виде пластин подвергались механической обработке (шлифовке и полировке). Качество синтезированных стекол осуществлялось визуально (табл.5).

Таблица 5 – Качественные характеристики синтезированных стекол

Шихта	Включения в стекле	Цвет	Количество пузырей на 1 см ²	Средняя толщина исследуемого образца
Традиционная шихта	Непровар отсутствует, большое количество мошки по всему объему	Зеленый (изумруд)	≈ 25 шт. Ø < 0,5 мм	5 мм
С заменой песка на кремниевую кислоту SiO ₂ *nH ₂ O	Непровар отсутствует, мелкая обильная мошка по всему объему	Зеленый с темно-желтым оттенком	≈ 25 шт. Ø < 0,5 мм	4,1 мм
С заменой полевошпатного концентрата на Al(OH) ₃	Непровар отсутствует, мелкая обильная мошка по всему объему	Зеленый (изумруд)	≈ 25 шт. Ø < 0,5 мм	4,1 мм
С заменой доломита на Ca(OH) ₂ и Mg(OH) ₂	Непровар отсутствует, мелкая обильная мошка по всему объему	Зеленый (изумруд)	≈ 25 шт. Ø < 0,5 мм	7,0 мм
С заменой соды на NaOH	Обильная мошка по контуру образца на контактах с тиглем непровар	Интенсивность окраски более слабая, с желтизной	≈ 25 шт. Ø < 0,5 мм	8 мм
С заменой компонентов на гидроксиды Al(OH) ₃ , Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Na(OH) и SiO ₂ *nH ₂ O	Непровар отсутствует, мошки нет	Зеленый (изумруд)	-	5,2 мм

Все синтезированные стекла, в том числе из традиционной шихты, содержали газообразные включения размером от менее 0,1 до 0,2 мм («мошка»). Вероятно, температурный режим не обеспечил осветление стекломассы с относительно низким содержанием Na₂O (13,6 мас%). В

промышленных крупнотоннажных печах такое стекло варится при температуре ниже 1500°C.

В традиционных шихтах способствует частично осветлению газообразные продукты, образующиеся при разложении карбонатов, сульфатов на первой стадии стекловарения. В шихтах, в которых отсутствуют такие продукты, пенообразование существенно ослаблено («мертвая варка»). Поэтому в стеклах, сваренных с использованием гидроксидов, частично или полностью газообразующие продукты отсутствуют, мошки значительно больше.

Газообразная фаза, образующуюся при разложении гидроксидов, образуется при более низких температурах, чем разложение доломита. Потеря воды кремниевой кислотой происходит при более высокой температуре, согласно DIN EN ISO 3262-1 при 1000°C.

Повторная варка стекла на основе традиционной шихты и на основе гидроксидов подтвердила, что стекло на основе гидроксидов содержат массовое количество мошки.

Известно, что вода в стекле снижает вязкость стекломассы [15] и соответственно должна способствовать стекловарению. Но для этого группы-ОН должны входить в структуру кремнекислородного каркаса, снижая его степень связности. Существенное количество такой структурной воды в стеклах фиксируются при воздействии пара под определенным давлением [16-19].

Следует обратить внимание, что синтезированные стекла имеют различную окраску. Традиционная шихта ярко-зеленого цвета («изумруд») вследствие окраски Cr^{3+} . Стекла на основе шихты с гидратами приобретают желтоватый оттенок, что свидетельствует о переходе Cr^{3+} (зеленый цвет) \rightarrow Cr^{6+} (желтый цвет) и более окисленной стекломассе при наличии гидратов.

Таким образом, при использовании гидроксидов взамен традиционных карбонатов, сульфатов, следует учитывать температуры разложения гидроксидов и изменение окислительно-восстановительного потенциала стекломассы, что особенно важно при получении стекол с заданными спектральными характеристиками.

Список литературы:

1. Мамина И.А, Козлова А.И, Панкова Н.А, Шитова Г.И. Варка гранулированной химически активированной шихты // Стекло и керамика. С. 9-10.

2. Патент № JP2005350284, МПК C03C1/006; C03C1/008;C03C2203/30; Состав и кремний содержащее стекло. Composition and silica-containing glass / Machii Yoichi и др. // Оpubл. 2005.12.22; <http://www.epo.org/>.
3. Hopkins R. W. How To Use Caustic Soda In Glass // Ceramic Industry. 1965 Nov. pp. 60-61.
4. Минько Н.И., Лавров Р.В. Гидроксид натрия в стекольной промышленности // Сборник докладов международной «Стеклопрогресс-XXI». Саратов, 2010. С. 130-136.
5. Шворнева Л.И., Мовсесян М.С., Панкова Н.А. и др. Поведение химически активированной стекольной шихты при нагревании. // Стекло и керамика. 1984. № 7. С. 4-5.
6. Полкан Г.А., Горина И.Н, Жималов А.Б, Бондарева Л.Н, Гордон Е.П., Заварина С.В.Комплексные исследования эффективности применения в производстве стекла синтетического сырья // Сборник докладов международной «Стеклопрогресс-XXI». Саратов, 2010. С.122-125.
7. Патент № RU 2053970.Способ приготовления стекольной шихты/ Везенцев А.И // опубликовано 10.02.1996 на сайте <http://www.fips.ru/>.
8. Патент № GB1526549 (A), Soda –LimeGlassManufacture (Производство натриевого-кальциевого стекла) / Патентообладатель :DowChemicalCO // опубликовано 1978-09-27 на сайте <http://www.epo.org/>.
9. Патент US2007251275 (Al)Methodforproducingreactiverawmaterialformanufactureofglasssuitableforberizationtion (Способ производства сырья для стекловолокна) / Автор: BauerJonf [US] и др. // опубликовано 2007-11-01, на сайте <http://www.epo.org/>.
10. Патент DE3726832 (Al).- Batchesforglassmaking, andprocessforthepreparationthereof(Шихта для производства стекла и способ ее получения) / Автор: PieperHelmutDipling [DE] и др. // опубликовано 1989-02-23 , на сайте <http://www.epo.org/>.
11. Минько Н.И., Онищук В.И. Использование вторичного щелочесодержащего сырья в стекольной промышленности // Стекло и керамика. 1990. № 2. С. 2-3.
12. Минько Н.И, Онищук В.И., Лучина А.М., Лапина Л.М. Использование плава соды в производстве стеклоизделий // Стекло и керамика. 1990. № 7. С. 6-8.
13. Липин Н.Г., Орлова Л.А, Панкова Н.А. Окислительно-восстановительные процессы в хромосодержащих шихтах высококальциевых стекол // Стекло и керамика. 1994. № 9-10. С. 13-15.
14. Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических соединений // Издательство Л., Ленинградское отделение Издательства «Химия», 1964. 1168 с.
15. Панкова И.А, Левитин Л.Я. Исследование возможности растворения водяных паров в расплавленной стекломассе// Стекло: Тр. НИИ стекла. М.: Госстройиздат, 1971. № 1. С. 10-15.

16. Нараев В.Н. Влияние «воды» на физико-химические свойства стекол // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 5. С. 499-530.
17. Минько Н.И., Минакова В.А., Жунина Л.А., Жемела Н.А. Исследование влияния OH - групп на содержание фтора и свойства стекол в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ // Прикладная химия. 1975. Т. XLVIII. Вып. 9. С. 158-162.
18. Орлов Ю.И. О стеклообразовании в системе Na₂O—SiO₂—H₂O // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. № 5. С. 401-411.
19. Шелковникова Т.И., Баранов Е.В. Основные физико-химические закономерности получения высокопористых материалов из щелочных силикатных стекол // Международный конгресс - Наука и инновации в строительстве. 2008. С. 644-649.

ПЕСОК ЙЕМЕНА В ТЕХНОЛОГИИ ТЕПОЗАЩИТНОГО СТЕКЛА

**Минько Н.И., д-р техн. наук, проф.,
Яхья Мохаммед Яхья, аспирант,
Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.
Кеменов С.А., доц.**

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

Земная планета на 80% состоит из кремнезема (SiO_2). Но свободного кремнезема всего 12%, остальной входит в состав различных минералов.

Природные виды кремнезема различны: кристаллический (горный хрусталь, жильный кварц, кварцевые пески, кварцитопесчанники); скрытокристаллический халцедон, агат, кремень; аморфный опал, трепел, диатомит, опоки [1-3].

Кварцевые пески являются основным сырьевым материалом для стекол крупнотоннажного производства (листовое, тарное, изделия строительного назначения – стеклоблоки, стеклопрофилит, стекловолокно, бытового и отдельных видов технического и художественного стекла). Но в зависимости от необходимых спектральных свойств стекла к пескам предъявляются различные требования, особенно по содержанию SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 [4-6]. Поэтому кондиционных «стекольных песков» всегда ощущается дефицит во всех странах и ведутся исследования по возможности обогащения некондиционных песков, использования их в технологии различных видов стекла. Такие работы не только расширяют сырьевую базу стекольной промышленности, но и решают одновременно вопросы ресурсосбережения и комплексного использования сырьевых ресурсов каждой страны, в том числе России, так как аналогичные по химическому составу месторождения имеются во многих частях планеты [7-8].

Йемен – аграрная страна с населением 22 млн. человек, находится на перекрестке торговых путей между Востоком и Западом. В настоящее время страна развивается стремительно, невиданными темпами, через трудности и достижения, и этот успех полностью оправдывает ее древнее название «Счастливая Аравия».

В настоящей работе исследован песок Йемена месторождения Худейда. Представительная проба в количестве 2 кг имела темно-желтую окраску, мелкозернистая.

Ситовой анализ и определение дисперсности песка на лезрном микроанализаторе «Microsaiser-201с» показали, что основная фракция (96%) составляет 0,25 – 0,1 мм.

Химический состав песка определялся в аналитической лаборатории ООО «Белгород геология» химическим и спектральным методами (табл.1).

Таблица 1 – Химический состав некондиционного исследуемого песка

Содержание компонентов, масс. %										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	пш
74,5	8,91	2,16	3,09	4,83	1,42	0,53	<0.1	2,23	1,71	3,07

Результаты рентгеноспектрального анализа пробы песка, $1 \cdot 10^{-3}$ масс. %:

Mn – 10, Ni – 2, Co – 0,3, Ti – 200, V – 8, Cr – 30, Mo – 0,1, Zr – 0,6, Cu – 0,5, Pb – 0,5.

Необнаружены: W, Nb, Ag, Sb, Bi, As, Zn, Sn, Ge, Be, Ce, La, Y, P, Yb, Sr, Ba, В.

Результаты анализов показали, что в песке Йемена содержание SiO₂ меньше (74,5%), Al₂O₃ значительно больше (8,91%), чем требуется по Российскому стандарту для стекольных песков (SiO₂ не менее 95%, Al₂O₃ не более 2,5%).

Кроме того из красящих (вредных) примесей песок Йемена содержит повышенное количество оксидов железа (3,09%) и титана (0,53%). Поэтому может быть отнесен к марке «Т» по Российскому стандарту [9].

Другие оксиды (Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O) относятся к невредным примесям, их необходимо учитывать при расчете шихты. Повышенное содержание Al₂O₃ в песке Йемена ограничивает его количество в шихтах обычных составов стекол. Например, расчеты показали, что в шихту листового бесцветного флоат-стекла песка Йемена можно вводить до 15%. При этом отпадает необходимость введения полевошпатового концентрата, который значительно дороже некондиционного песка. Химический состав ПШК различных месторождений находится в пределах, масс. %: SiO₂ – 65-79; Al₂O₃ – 13-19; Na₂O + K₂O = 6-15; Fe₂O₃ – 0,1-0,6. Повышенное содержание красящих примесей можно перенести в категорию невредных и можно использовать пески Йемена для получения теплозащитного стекла. С

введением некондиционного песка в количестве 15% в состав шихты листового стекла в стекло поступает 0,5% Fe₂O₃.

Это количество железа уже обеспечивает получение стекла с пониженным светопропусканием в видимой и особенно ИК области, т.е. повышение теплотехнических характеристик, так как в прозрачном флоат-стекле допускается содержание оксидов железа не более 0,1%. В технологии теплозащитного стекла следует обеспечить переход Fe³⁺ → Fe²⁺, так как двухвалентное железо обеспечивает пониженное светопропускание в ИК области спектра. Поэтому варка стекла должна проводиться в восстановительной среде.

Для оценки технологичности стекла с введением в шихту песка Йемена проводилось определение минералогического состава примесей методами рентгенофазового и петрографического анализов. В результате установлено, что в качестве примесей в песке присутствуют: магнетит – FeFe₂O₄, плагиоклаз – преимущественно анортит – Ca[Al₂Si₂O₈], альбит – Na[AlSi₃O₈], ортоклаз – K[AlSi₃O₈]. Последние являются основными фазами полевошпатового концентрата. Поэтому отрицательно не могут повлиять на технологию получения стекла.

Песок Йемена подвергался различным методам обогащения: ромывка, флотация, магнитная сепарация (табл.1-2).

Наиболее эффективным методом является магнитная сепарация [10-11].

При варке стекла в лабораторных условиях при максимальной температуре 1420⁰С получено стекло удовлетворительного качества. Параллельно проводилась варка аналогичного состава стекла на кондиционном песке с введением ПШК. В стекло с песком Йемена не вводили сульфат натрия, который обычно вводят как окислитель. Полученное стекло отличалось по цвету и светопропусканию в видимой и ИК-области спектра (табл.2).

Таблица 2 – Светопропускание исходных образцов стекла в пересчете на величину 1,0 см варки №1

№ состава	Особенности шихты	Толщина образца, мм	Светопропускание, %	Светопропускание на 10 мм, %
1	На кондиционном	12,4	79,5	85,0
2	С добавл. хрома На конд.	12,5	11,4	68,0

3	На исходном Йемена	9,5	56,25	55,5
4	После магнитной сепарации (Песок Йемена)	8,8	60,3	65,0
5	После флотации (Песок Йемена)	12,9	49,0	57,5

Светопропускание исходных образцов стекла в пересчете на величину 1,0 см варки №2

№ состава	Особенности шихты	Толщина образца, мм	Светопропускание, %	Светопропускание на 10 мм, %
1	Исходный без обогаш. (Песок Йемена)	10,8	40,6	47,5
2	После магнит. сепарац. (Песок Йемена)	11,0	65,7	64,0
3	После флотации (Песок Йемена)	16,2	38,5	52,0
4	Песок кондиционный	8,0	67,7	87,7

Таким образом, исследование песка Йемена месторождения Худайда показало, что его без обогащения можно применить для получения стекол крупнотоннажного производства и изделий строительного назначения в качестве Al-содержащего сырья. При этом можно получить стекло с повышенными теплозащитными характеристиками.

В Йемене в настоящее время интенсивно развивается туризм. Учитывая погодные условия Йемена (жаркий сухой климат с температурой до 40°C, а с июня по сентябрь частые дожди), стране необходимо теплозащитное стекло для гостиничных комплексов, административных зданий, в которых стекло используется до 80%.

Список литературы:

1. Сомов Н.В. Проблемы развития российской силикатной промышленности // Строительные материалы. 2013. март. С. 48-49.

2. Садыков Р.К. Проблемы минерально-сырьевого обеспечения строительного комплекса в Российской Федерации // Строительные материалы. 2013. март. С. 41-47.
3. Парюшкина О.В., Мамина Н.А., Панкова Н.А., Матвеев Г.М «Стекольное сырье России». АО «Силикформ». М., 1995. 84с.
4. Галустьян О.Г. Состояние и перспективы обеспечения нерудным сырьем предприятий стекольной отрасли. Сборник докладов «Международный саммит «Стекло – 2007». М., С. 36-41.
5. Семенов А.А. Текущая ситуация на Российском рынке стекольных кварцевых песков и прогноз развития рынка GlassRussia. 2010. март. С. 34–35.
6. Баталин Ю.В., Бирюлев Г.Н., Дистаков У.Г. и др. Минерально-сырьевая база стекольного сырья России (состояние и перспективы развития). Калуга: ГП Облиздат, 2010. 202 с.
7. Парюшкина О.В., Мамина Н.А., Проблемы обогащения кварцевого песка для стекольной промышленности // Стекло и керамика. 2011. № 1. С. 4-6.
8. Минько Н.И., Жерновая Н.Ф., Лесовик Е.В. Строительные и тарные стекла на основе искусственных песков из кварцитопесчанников КМА // Стекло и керамика. 1989. № 12. С. 6-7.
9. Минько Н.И., Гридякин К.Н., Яхья Мохаммед Яхья, Табет Салем Аль-Азаб. Генезис песка, пригодного в технологии стекла // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 2. С. 126-130.
10. Конев Н.Н., Сало И.П., Лежнев Ю.П., Елкин В.П. Магнитное обогащение кварцевого песка для стекольной промышленности // Стекло и керамика. 2011. № 2. С. 21-22.
11. Конев Н.Н., Сало И.П. Удаление железосодержащих примесей методом магнитной сепарации // Стекло и керамика. 1999. № 1. С. 28-29.

ПРИЧИНА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ВОЛНООБРАЗНОГО ХАРАКТЕРА РЕЖИМА РАБОТЫ ПЕЧЕЙ МОКРОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

**Мишин Д.А., канд. техн. наук,
Черкасов А.В., канд. техн. наук,
Перескок С.А., канд. техн. наук,
Литовченко А.В., мл. науч. сотр.**

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

**Сераев Е.Ю., гл. технолог
ЗАО «Кавказцемент»**

На вращающихся печах мокрого способа производства периодически возникают ситуации, когда режим работы носит волнообразный характер, заключающийся в периодическом изменении контролируемых параметров системы печь-холодильник. В некоторых случаях изменения контролируемых параметров выходят за разрешенные границы, что может привести к выпуску некондиционного клинкера. Нестабильная работа печи характеризуется увеличенным удельным расходом топлива и снижением качества цемента. Поэтому если возникает такой режим работы, то специалисты стараются стабилизировать рабочие параметры печи. Ситуация, когда работа печи характеризуется периодическим изменением контролируемых параметров, возникла на одной из печей типоразмера $\varnothing 5,3/5 \times 185$ м. Для стабилизации работы любой печи необходимо определить причину или причины, вызывающие нестабильность работы.

Таким образом, целью данной работы является выявление причин, вызывающих периодическое изменение контролируемых параметров системы печь-холодильник с последующей стабилизацией ее работы.

Работа цементной вращающейся печи обусловлена многочисленными взаимозависимыми факторами. Так изменение одного из параметров вызывает по цепочке изменение других. Эта особенность затрудняет выявить основную причину, вызывающую периодическое возмущение. В начальный период наблюдений за работой отмечена периодичность изменения всех контролируемых параметров вращающейся печи и колосникового холодильника (рис. 1). Период изменения контролируемых параметров составлял около 2-2,25 ч. Это близко ко времени нахождения материала в печи мокрого способа производства данного типоразмера, составляющему 2,5 ч. Исходя из этого, можно предположить, что к нестабильной работе печи,

характеризующейся периодическим изменением ее параметров с периодом, близким ко времени полного нахождения материала в печи, могут приводить:

- а) нестабильная работа цепной завесы;
- б) нестабильная работа колосникового холодильника.

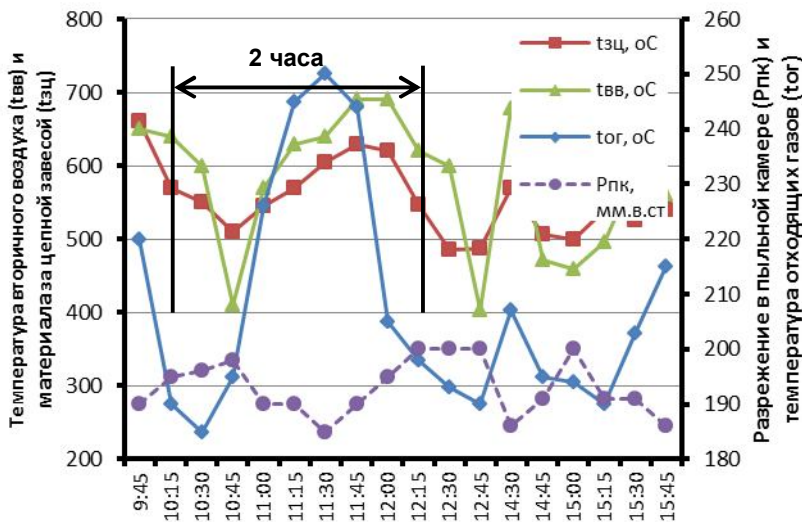


Рисунок 1 – Периодичность изменения параметров работы печи $\varnothing 5,3/5 \times 185\text{м}$

В случае нестабильной работы цепной завесы, вариант (а), причиной, вызывающей нестабильную работу печи, может быть неудачно спроектирована цепная завеса, способствующая накоплению материала в цепной завесе, а затем его сбросу. Таким образом, скапливающийся в первой половине цепной завесы материал будет продвигаться по печи немного менее 2,5 часов, что и наблюдается. Так как толщина слоя материала в печи, сброшенного с цепей и подходящего к зоне спекания повышенная, то тепла, подаваемого в печь оказывается недостаточным для формирования нормального гранулометрического состава клинкера. Это приводит к уменьшению диаметра гранул клинкера, что приводит к увеличению гидравлического сопротивления слоя клинкера, приводящее к снижению КПД холодильника и влияет на качество цемента [1].

В случае б) недостаток тепла, возвращаемого из холодильника, отражается в большей степени на состоянии холодной части печи. Недостаток возвращаемого из холодильника тепла приводит к снижению тепловой подготовки материала, выходящего из цепной завесы, что в свою очередь снова является причиной снижения диаметра гранул образующегося клинкера, которые поступая в холодильник, снижают его КПД из-за увеличения сопротивления продуваемого слоя клинкера, находящегося на решетке, из-за чего уменьшается количество продуваемого через слой общего воздуха. Недостаток тепла, возвращаемого в печь из холодильника, приводит к уменьшению тепловой подготовки материала по длине печи.

Таким образом, рассмотренные варианты приводят к возникновению ситуации, когда неподготовленный материал проходит через всю печь, вызывая изменения параметров работы печи и холодильника с периодом 2-2,5 часа. Как видно из описания приведенных данных причины взаимосвязаны между собой. Нестабильная работа цепной завесы приводит к снижению КПД холодильника, а это в свою очередь приводит к нестабильной работе цепной завесы.

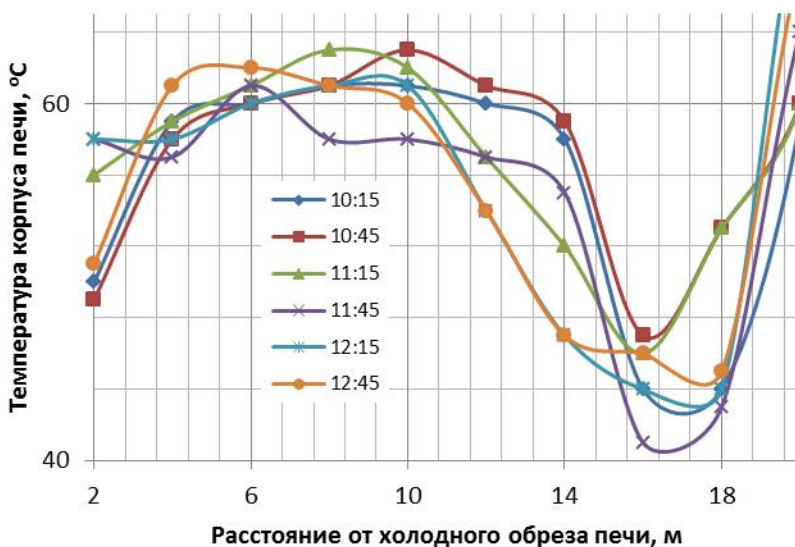


Рисунок 2 – Изменение температуры корпуса печи за период 10¹⁵-12⁴⁵ ч.

Замеры температуры корпуса печи с периодичностью 30 мин в зоне цепей указывают на формирование шламового кольца на участке 10-20м от холодного обреза печи (рис. 2). Протяженность данного кольца периодически изменяется, о чем свидетельствует изменения кривых температур корпуса печи. Так, например, на момент времени 10^{15} и 10^{45} резкое падение температуры корпуса печи наблюдается на 14 м и в течение 2 часов точка начала падения температуры смещается на 10 м (рис. 2).

Важно определить, какая причина из двух ((а) или (б)) первична. Это можно определить, по данным рис. 1, рассмотрев графики температур отходящих газов и вторичного воздуха холодильника. Максимумы этих двух графиков не совпадают по времени, а отстоят друг от друга на 15 мин. Причем максимум, принадлежащий графику температуры отходящих газов достигается раньше на 15 мин в сравнении с температурой вторичного воздуха ($t_{вв}$). Таким образом, изначально причиной, вызывающей периодическое изменение параметров работы печи и холодильника является образование шламового кольца в цепной завесе, т.к. изменения температуры отходящих газов в первую очередь характеризуют изменения в цепной завесе (при прочих равных).

Таким образом, начало возмущения в рассматриваемой печи начинается с образования шламового кольца из-за особенностей конструкции цепной завесы и дальнейшее развитие продолжается в холодильнике.

Список литературы:

1. Борисов И.Н., Мишин Д.А. Изучение процессов агломерации и образования обмазки на низкотемпературной установке // Вестник БелГАСМ. Научно-теоретический журнал №5. 2003 г. Материалы Междунар. конг. «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии», посвященного 150-летию В.Г. Шухова, ч. II. С. 42-46.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЦЕПТА МАССЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО ГРАНИТА С ЗАМЕНОЙ 50% ИМПОРТНОГО СЫРЬЯ НА ОТЕЧЕСТВЕННОЕ

Мошняков М.Г., аспирант

Самарский государственный технический университет

В настоящее время практически все российские предприятия, выпускающие керамический гранит, ориентированы на использование украинских глин и каолинов. Весьма актуальна проблема становления отечественной сырьевой базы. Обеспеченность керамических предприятий российским сырьем позволит снизить себестоимость изделий, повысить их качество, расширить ассортимент, а также решить главную задачу – достичь конкурентоспособности с импортными изделиями. В данной работе рассматривается рецепт массы с использованием 50% отечественных сырьевых материалов.

В результате проводимых ранее исследований, начатых еще В.Ф. Павловым, установлено, что состав и строение жидкой фазы оказывает значительное влияние на спекаемость плиточных масс при скоростных режимах обжига. Для плотноспеченных керамических материалов высокотемпературного синтеза с высокой износостойкостью установлены количества и соотношение оксидов. Наиболее существенно на процесс спекания влияет сумма оксидов плавней: $RO+R_2O+Fe_2O_3(FeO)=5,2-10,1\%$, при содержании Al_2O_3 25,0-28,3%. Наиболее эффективно процесс спекания таких масс при скоростных режимах протекает при соотношении $RO/R_2O=0,6-1,25$.

Для определения химического состава шихты рассчитывалось количество оксидов, вводимых в массу с каждым компонентом. В таблице 1 приводится химический состав исходных сырьевых компонентов, рассматриваемых в работе.

Таблица 1 – Химический состав исходных сырьевых компонентов

Наименование	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	сумма
Премикс	7,5	68	21,5	0,5	0,2	0,1	0,1	0,8	0,12	98,82
глина ДН-3	7,8	57	29	1,6	1,2	0,57	0,62	1,98	0,66	100,43
Песок кварцевый	0,2	99,4	0,11	0,04		0,12			0,13	100
Глина ЛТ-1	13,54	49,8	31,7	2	1,5	0,7	0,09	0,3	0,38	100,01
Глина ДН-2	9,6	55,84	29	1,2	1,18	0,59	0,63	2,03	0,68	100,75
ПШМ	0,3	69,9	18,8	0,2		0,35	6,1	4,15	0,2	100

В таблице 2 показан состав исходной массы с использованием отечественных сырьевых материалов.

Таблица 2 – Состав исходной массы

Наименование	%	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	сумма
Премикс	3	0,225	2,04	0,645	0,015	0,006	0,003	0,003	0,024	0,0036	2,9646
глина ДН-3	4	0,312	2,28	1,16	0,064	0,048	0,0228	0,248	0,0792	0,0264	4,0172
Песок кварцевый	5	0,01	4,97	0,0055	0,002	-	0,006	-	-	0,065	5
Глина ЛГ-1	19	2,573	9,462	6,023	0,38	0,285	0,133	0,0171	0,057	0,0722	19,0019
Глина ДН-2	15	1,44	8,376	4,35	0,18	0,177	0,0885	0,0945	0,3045	0,102	15,1125
ПШМ	54	0,162	37,746	10,152	0,108	0	0,189	0,294	2,241	0,108	54
Итого	100	4,722	64,874	22,336	0,749	0,468	0,4423	3,4334	2,7057	0,3187	100,096

Химический состав готовых изделий рассчитывался путем умножения на коэффициент K , количества каждого оксида по формуле (1):

$$K = \frac{100}{100 - \text{ППП}}, \quad (1)$$

где ППП – потери при прокаливании шихты.

Таблица 3 – Состав шихты и изделия исходной массы

Исходный материал	Содержание оксидов, % масс.									
	%	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO
Шихта	100	4,7216	64,874	22,336	0,749	0,468	0,4423	3,4334	2,7057	0,3187
Изделие			68,089	23,443	0,7861	0,4912	0,464	3,604	2,83978	0,33449

Важными параметрами для производства плитки грес являются водопоглощение и усадка после обжига. Для измерения которых был изготовлен шликер из представленных компонентов, в дальнейшем изготовлен пресс-порошок с влажностью 6% и отпрессован образец при давлении 200 МПа, который в последующем обожгли в щелевой роликовой печи при температуре 1180°C и цикле обжига 47 минут. Полученный образец получился светлее образцов используемого рецепта на 4 тона. Усадка экспериментального образца составила 7,4%, водопоглощение 0,32%. Для образцов используемой массы усадка составляет 7,5%, водопоглощение – 0,27.

Расчет КЛТР выполнен по методу Винкельмана и Шотта по формуле (2), основанному на зависимости коэффициента термического расширения черепка от химического состава в масс. %.

$$\alpha = \sum P_i x_i, \quad (2)$$

где P_i – содержание оксидов в массе, масс. %; x_i – эмпирические числовые факторы, характеризующие оксидов.

Расчет КТЛР представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Расчет КТЛР методом Винкельмана и Шотта

Оксид	Содержание оксидов, % вес.	Эмпирические числовые факторы	Произведение
	P_i	x_i	$P_i x_i$
SiO ₂	68,08888	0,027	1,8384
Al ₂ O ₃	23,44235	0,167	3,91487
Fe ₂ O ₃	0,786117		
TiO ₂	0,491192		
CaO	0,464219	0,167	0,07752
Na ₂ O	3,603545	0,333	1,19998
K ₂ O	2,839783	0,283	0,80366
MgO	0,334493	0,003	0,001
		$\sum P_i x_i$	7,83544

КТР по методу Винкельмана и Шотта для исследуемой массы составил $7,84 \times 10^{-6}$. Для используемого рецепта массы КЛТР составляет $7,76 \times 10^{-6}$.

При обжиге образцов имел место дефект «черная сердцевина». Причиной которого обычно является неполное окислирование сердцевины черепка при обжиге вследствие спекания внешних слоев плитки препятствующих газообмену. Для определения возможно ли устранение данного дефекта был произведен обжиг образца в печи с циклом обжига 22 часа и максимальной температурой 1210°C. На образце при таком режиме обжига дефекта не наблюдалось.

Также производился обжиг образцов в производственных печах, при режимах представленных в таблице 5.

При обжиге по режиму № 1 образцы сильно деформировало с образованием полости внутри черепка, также наблюдается «черная сердцевина». Изображение представлено на рисунке 1.

Таблица 5 – Режимы обжига

№ режима обжига	Длительность обжига, мин	Макс. температура, °С
1	47	1180
2	65	1190
3	80	1180



Рисунок 1 – Деформация образца и дефект «черная сердцевина» при обжиге по режиму №1

При режимах обжига 2 и 3 так же наблюдался дефект «черная сердцевина», но в значительно меньшей степени и без деформации образцов. На образцах обожженных при режиме №3 дефект был наименее выраженный. Фотографии образцов представлены на рисунках 2 и 3.

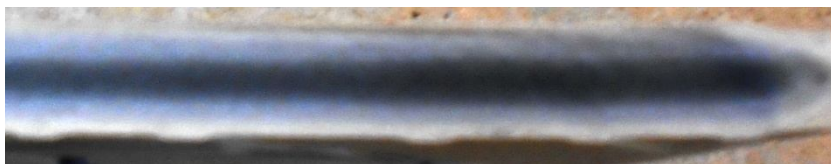


Рисунок 2 – Дефект «черная сердцевина» при обжиге по режиму №2

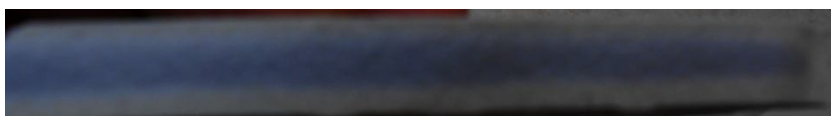


Рисунок 3 – Дефект «черная сердцевина» при обжиге по режиму №3

Для полного или частичного устранения «черной сердцевины» можно принять следующие меры:

1. Повысить температуру в зоне печи где проходят процессы оксидации для их интенсификации.
2. Повысить длительность обжига для увеличения времени оксидации.
3. Повысить содержание кислорода в среде обжига.

В связи с этим в режиме обжига №3 была увеличена температура в зоне предварительного нагрева на 10°C (режим с наиболее длительным циклом обжига). В результате обжига при таком режиме получились образцы практически не имеющие «черной сердцевины», показанные на рисунке 4.



Рисунок 4 – Образец после обжига при режиме №3 с увеличением температуры в зоне предварительного нагрева на 10°C

Представленная рецептура может быть использована для производства преимущественно не глазурованного керамического гранита. Нанесение глазурного слоя может привести к замедлению процесса оксидации и образованию «черной сердцевины», а так же появлению пузырьков и наколов в слое глазури, что является нежелательным, так как ухудшает механические свойства плиты и снижает стойкость к загрязнению.

Была произведена пробная партия плиты из массы сделанной по данной рецептуре и произведены физико-механические испытания. Значение среднего предела прочности на изгиб составило 51,1МПа при нормативном значении 45МПа.

Плитка произведенная с использованием данной рецептуры массы соответствует всем нормативным параметрам. Но для производства глазурованных изделий с использованием массы разработанной рецептуры требуется доработка процесса обжига или же корректировка рецептуры массы со снижением содержания примесей. В дальнейшем планируется разработка рецептуры с полной замены импортного сырья на отечественное.

ВЛИЯНИЕ КПД КОЛОСНИКОВОГО ХОЛОДИЛЬНИКА НА РАСХОД ТОПЛИВА

**Новоселов А.Г., канд. техн. наук, ст. препод.,
Класен В.К., д-р техн. наук, проф.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Одним из важнейших показателей работы вращающейся печи является удельный расход условного топлива на обжиг клинкера. Этот параметр зависит от многих факторов, в том числе от величины теплопотерь. К теплопотерям в статьях теплового баланса вращающейся печи относятся: потери тепла с клинкером, с отходящими газами, с пылеуносом и потери через корпус печи. Потери тепла с клинкером частично компенсируются теплосодержанием вторичного воздуха, возвращаемого в печь из колосникового холодильника. При постоянных сырьевой базе и влажности шлама, снижения расхода топлива на обжиг клинкера можно добиться оптимизацией работы колосникового холодильника, повышая его тепловой КПД, увеличивая, тем самым, теплосодержание вторичного воздуха [1,2].

Нехватка вторичного воздуха приводит к увеличению количества подсосов холодного воздуха в головке печи и повышенным затратам топлива на его нагрев до температуры воспламенения; недожогу топлива, что уменьшает теплоту его сгорания и температуру факела, и может привести к выпуску брака или уменьшению производительности вращающейся печи. Для нагрева подсосанного холодного воздуха, а также вторичного воздуха при неудовлетворительной работе колосникового холодильника, требуется подать дополнительное количество топлива, из которого малая часть (около 10%) расходуется на теплообмен с вращающейся печи, а большая (около 90%) – на нагрев холодного воздуха до температуры воспламенения топлива [3].

Рассмотрим влияние КПД холодильника на расход условного топлива при использовании угольного топлива. Как известно, основным параметром, характеризующим эффективность работы колосникового холодильника, является теплосодержание вторичного воздуха, возвращаемого в печь. Оно зависит от двух параметров: количества вторичного воздуха и его температуры. Первое непосредственно зависит от расхода топлива, второе – от организации работы колосникового холодильника.

Определим количество тепла, затрачиваемое на нагрев вторичного $Q_{\text{вв}}^{\text{вт}}$ и первичного воздуха $Q_{\text{вв}}^{\text{перв}}$ при различном КПД

холодильника до температуры воспламенения топлива – 700°C. Для расчета примем следующие параметры: температура выходящего из печи клинкера $t_{\text{кл}} = 1200^\circ\text{C}$; температура первичного воздуха $t_{\text{в}}^{\text{перв}} = 50^\circ\text{C}$; температура воздуха, поступающего в холодильник на охлаждение клинкера, – 10°C; доля первичного воздуха – 20%.

Естественно, что минимальные затраты тепла на нагрев вторичного воздуха и расход условного топлива наблюдаются при максимальном КПД колосникового холодильника, когда температура вторичного воздуха $t_{\text{в}}^{\text{вт}}$ составляет 669°C. При снижении КПД происходит увеличение затрат тепла и условного топлива. Более того, снижение температуры вторичного воздуха способствует повышению его объема $V_{\text{в}}^{\text{вт}}$ из-за увеличения расхода топлива, и, следовательно, воздуха на горение, что приводит к дополнительным затратам тепла.

Так, изменение количества затрачиваемого тепла на нагрев вторичного воздуха $Q_{\text{нв}}^{\text{вт}}$ при минимальных КПД холодильника и температуре вторичного воздуха $t_{\text{в}}^{\text{вт}}$, равной температуре окружающей среды, составляет 1621 кДж/кг клинкера. Удельный расход условного топлива на нагрев вторичного воздуха $x_{\text{т}}^{\text{вт}}$ составит в этом случае 55,3 кут/т клинкера (табл. 1).

Таблица 1 – Изменение количества тепла и удельного расхода условного топлива на нагрев воздуха в зависимости от КПД холодильника при использовании угольного топлива

КПД, %	$t_{\text{в}}^{\text{вт}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{в}}^{\text{вт}}, \text{м}^3/\text{кг}$	$V_{\text{в}}^{\text{перв}}, \text{м}^3/\text{кг}$	$Q_{\text{нв}}^{\text{вт}}, \text{кДж}/\text{кг}$	$x_{\text{т}}^{\text{вт}}, \text{кут}/\text{т}$	$Q_{\text{нв}}^{\text{перв}}, \text{кДж}/\text{кг}$	$x_{\text{т}}^{\text{перв}}, \text{кут}/\text{т}$	$Q_{\text{нв}}^{\text{вт}} + Q_{\text{нв}}^{\text{перв}}, \text{кДж}/\text{кг}$	$x_{\text{т}}^{\text{вт}} + x_{\text{т}}^{\text{перв}}, \text{кут}/\text{т}$	$Q^{\Sigma}, \text{кДж}/\text{кг}$	$x_{\text{т}}^{\Sigma}, \text{кут}/\text{т}$
100	669	1,352	0,338	61	2,1	302	10,3	364	12,4	-3,3	-0,1
90	594	1,383	0,346	213	7,3	309	10,6	523	17,8	156	5,3
80	517	1,421	0,355	376	12,8	318	10,9	694	23,7	326	11,1
70	444	1,459	0,365	535	18,3	326	11,1	862	29,4	495	16,9
60	374	1,497	0,374	694	23,7	335	11,4	1029	35,1	662	22,6
50	306	1,535	0,384	854	29,2	343	11,7	1198	40,9	830	28,3
40	241	1,567	0,392	1008	34,4	351	12,0	1359	46,4	992	33,9
30	177	1,605	0,401	1170	39,9	359	12,3	1529	52,2	1161	39,6
20	116	1,642	0,411	1328	45,3	367	12,5	1696	57,9	1328	45,3
10	57	1,68	0,420	1488	50,8	376	12,8	1864	63,6	1497	51,1
0	10	1,712	0,428	1621	55,3	383	13,1	2004	68,4	1637	55,9

Количество тепла необходимое для нагрева первичного воздуха $Q_{\text{нв}}^{\text{перв}}$ зависит только от его количества. С учетом того, что с изменением

КПД холодильника изменяется количество воздуха, идущего на горение топлива, а доля первичного воздуха и его температура остаются постоянными, то с уменьшением КПД количество первичного воздуха $V_в^{перв}$ будет увеличиваться. В связи с этим, $Q_{нв}^{перв}$ изменяется от 302 кДж/кг клинкера при КПД = 100% до 383 кДж/кг клинкера при КПД = 0%. Удельный расход условного топлива на нагрев первичного воздуха $\chi_т^{перв}$ изменяется от 10,3 до 13,1 кут/т клинкера. Суммарное количество тепла ($Q_{нв}^{ам} + Q_{нв}^{перв}$), а также суммарный расход условного топлива ($\chi_т^{ам} + \chi_т^{перв}$), расходуемые на нагрев вторичного и первичного воздуха, изменяются от 364 кДж/кг кл клинкера (12,4 кут/т кл клинкера) до 2004 кДж/кг кл клинкера (68,4 кут/т кл клинкера).

Однако необходимо учитывать, что клинкер в печи охлаждается от температуры 1450°C до 1200°C и, при этом, отдает примерно 367 кДж/кг клинкера. Если принять, что все тепло от клинкера пойдет на нагрев воздуха, идущего на горение, и пренебречь потерями, то количество теплоты, которое нужно передать при сжигании топлива на нагрев воздуха до температуры воспламенения, уменьшится на эту величину.

В связи с этим, в случае, когда КПД холодильника составляет 100%, дополнительных затрат тепла не требуется. В остальных случаях количество теплоты Q^{Σ} , идущее на нагрев воздуха с учетом теплоты, отданной клинкером при охлаждении во вращающейся печи, увеличивается по мере снижения КПД колосникового холодильника и при минимальном расчетном значении 0% составит 1637 кДж/кг клинкера. В условных единицах $\chi_т^{\Sigma}$ это составляет почти 56 кут/т клинкера.

Однако работа вращающейся печи практически невозможна без подсосов дополнительного количества холодного воздуха в горячей части печи. Поэтому кроме нагрева первичного и вторичного воздуха до температуры воспламенения удельный расход топлива на обжиг клинкера влияет наличие подсосов холодного воздуха в головке печи. Холодный воздух снижает температуру факела и уменьшает теплообмен в печи. Количество присасываемого холодного воздуха зависит от общей площади всех отверстий горячей части печи и разрежения в головке печи. Чем выше эти параметры, тем величина подсосов будет больше.

Проследим изменение удельного расхода условного топлива, в зависимости от КПД холодильника, затрачиваемого на нагрев воздуха на горение до температуры воспламенения, при наличии подсосов

холодного воздуха в горячей части вращающейся печи. Объем присосанного воздуха V_B^{np} для расчета примем в количестве 10% от объема воздуха, идущего на горение. В связи с этим объем присосанного воздуха V_B^{np} будет изменяться в зависимости от КПД холодильника (табл. 2).

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что наличие подсосов холодного воздуха, поступающего в печь, дополнительно приводят к повышению затрат тепла и удельного расхода топлива на его нагрев.

Таблица 2 – Изменение количества тепла и удельного расхода условного топлива на нагрев воздуха и подсосов в зависимости от КПД холодильника при использовании угольного топлива

КПД, %	V_B^{np} , м ³ /кг	$Q_{нв}^{np}$, кДж/кг	χ_T^{np} , кут/т	$Q_{нв}^{от} + Q_{нв}^{перв} + Q_{нв}^{np}$, кДж/кг	$\chi_T^{от} + \chi_T^{перв} + \chi_T^{np}$, кут/т	Q^Σ , кДж/кг	χ_T^Σ , кут/т
100	0,169	160	5,5	524	17,9	157	5,4
90	0,173	164	5,6	686	23,4	319	10,9
80	0,178	168	5,7	862	29,4	495	16,9
70	0,182	173	5,9	1035	35,3	667	22,8
60	0,187	177	6,1	1206	41,2	839	28,6
50	0,192	182	6,2	1379	47,1	1012	34,5
40	0,196	185	6,3	1545	52,7	1178	40,2
30	0,201	190	6,5	1719	58,7	1351	46,1
20	0,205	194	6,6	1890	64,5	1523	52,0
10	0,210	199	6,8	2063	70,4	1696	57,9
0	0,214	203	6,9	2207	75,3	1839	62,8

В зависимости от объема присосанного воздуха V_B^{np} количество теплоты на его нагрев $Q_{нв}^{np}$ изменяется от 160 до 203 кДж/кг клинкера, удельный расход условного топлива на нагрев присосанного воздуха χ_T^{np} изменяется в пределах 5,5...7 кут/т клинкера. Общие затраты тепла с учетом нагрева первичного, вторичного и присосанного воздуха, а также с учетом тепла, выделившегося при охлаждении клинкера в печи, составят 157...1839 кДж/кг клинкера. Удельный расход условного топлива χ_T^Σ при этом изменяется от 5,4 до 62,8 кут/т клинкера. Естественно, что при увеличении количества присосанного воздуха суммарное количество тепла Q^Σ и общий расход условного топлива χ_T^Σ будут увеличиваться.

Аналогичная тенденция изменения затрат тепла и удельного расхода условного топлива на нагрев воздуха на горение наблюдается при использовании газообразного топлива. Отличительной

особенностью использования газообразного топлива является отсутствие первичного воздуха. Этим объясняется меньшая температура и больший объем вторичного воздуха по сравнению с использованием угольного топлива. Поэтому для нагрева вторичного воздуха требуется от 362 до 1980 кДж/кг клинкера (от 12,4 до 67,6 кут/т клинкера), при изменении КПД холодильника от 100 до 0% соответственно.

С учетом тепла отдаваемого клинкером при охлаждении в печи от 1450 до 1200°C, в случае 100%-ного КПД холодильника, как и при использовании угольного топлива, дополнительных затрат на нагрев воздуха не требуется. Общее количество тепла, с учетом теплоты клинкера, выделенной при его охлаждении в печи, которое затрачивается на нагрев воздуха, увеличивается с уменьшением КПД и при минимальном его значении, составляет 1613 кДж/кг клинкера или 55 кут/т клинкера (табл. 3).

Таблица 3 – Изменение количества тепла и удельного расхода условного топлива на нагрев воздуха в зависимости от КПД холодильника при использовании газообразного топлива

КПД, %	t_g^{em} , °C	V_B^B , м ³ /кг	Q_{HB}^{em} , кДж/кг	x_T^{em} кут/т	Q^Σ , кДж/кг	x_T^Σ кут/т
100	550	1,664	362	12,4	-5,5	-0,2
90	484	1,715	533	18,2	166	5,7
80	423	1,756	696	23,7	329	11,2
70	364	1,796	858	29,3	490	16,7
60	305	1,837	1025	35,0	657	22,4
50	250	1,888	1193	40,7	825	28,2
40	196	1,928	1357	46,3	989	33,8
30	145	1,969	1518	51,8	1150	39,3
20	94	2,019	1691	57,7	1324	45,2
10	46	2,060	1854	63,3	1487	50,8
0	10	2,091	1980	67,6	1613	55,0

Наличие подсосов холодного воздуха в горячей части печи, в количестве 10% от объема воздуха, идущего на горение, приводит к дополнительному повышению расхода топлива на 5,4...6,8 кут/т клинкера, в зависимости от КПД холодильника. Общие затраты тепла на нагрев воздуха Q^Σ изменяются от 152 до 1811 кДж/кг клинкера, а общий расход условного топлива x_T^Σ – от 5,2 до 61,8 кут/т клинкера (табл. 4).

Таблица 4 – Изменение количества тепла и удельного расхода условного топлива на нагрев воздуха и подсосов в зависимости от КПД холодильника при использовании газообразного топлива

КПД, %	$V_{в}^{пр}$, м ³ /кг	$Q_{чв}^{пр}$, кДж/кг	$x_T^{пр}$, кут/т	$Q_{чв}^{эм} + Q_{чв}^{пр}$, кДж/кг	$x_T^{эм} + x_T^{пр}$, кут/т	Q^{Σ} , кДж/кг	x_T^{Σ} , кут/т
100	0,166	158	5,4	519	17,7	152	5,2
90	0,172	162	5,5	696	23,7	328	11,2
80	0,176	166	5,7	862	29,4	495	16,9
70	0,180	170	5,8	1028	35,1	660	22,5
60	0,184	174	5,9	1199	40,9	831	28,4
50	0,189	179	6,1	1371	46,8	1004	34,3
40	0,193	183	6,2	1539	52,5	1172	40,0
30	0,197	186	6,4	1704	58,2	1337	45,6
20	0,202	191	6,5	1882	64,2	1515	51,7
10	0,206	195	6,7	2049	69,9	1682	57,4
0	0,209	198	6,8	2178	74,3	1811	61,8

Таким образом, повышение КПД колосникового холодильника и, следовательно, температуры и теплосодержания вторичного воздуха, способствует снижению затрат тепла на нагрев воздуха на горение до температуры воспламенения топлива, а также уменьшению удельного расхода условного топлива на обжиг клинкера до 56 кг условного топлива на тонну клинкера. Наличие подсосов холодного воздуха в количестве 10% от общего объема воздуха, идущего на горение, в головке вращающейся печи приводит к дополнительному увеличению расхода топлива на 5,4...7 кут/т клинкера.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-41-08031/14р_офи_м.

Список литературы:

1. Новоселов А.Г., Классен В.К. Исследование процесса теплообмена в колосниковом холодильнике // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2008. № 2. С. 60-63.
2. Трубаев П.А., Перескок С.А., Хутяев Ю.К. Интенсификация теплообмена в колосниковом клинкерном холодильнике // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. № 10. С. 294-299.
3. Классен В.К. Технология и оптимизация производства цемента. Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. 308 с.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО ИЗ ДОЛОМИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАПОЛНИТЕЛЯМИ

Носов А.В., аспирант,
Крамар Л.Я., д-р техн. наук, проф.
Южно-Уральский государственный университет (НИУ)

При разработке строительных материалов важную роль играет адгезия компонентов камня вяжущего к различным заполнителям и, как следствие, выбор используемых заполнителей. От этого будут зависеть многие физико-механические характеристики получаемых материалов, а также, от доступности и стоимости заполнителя – их итоговая стоимость. Поэтому, при разработке составов строительных материалов на основе магнезильного вяжущего из доломитов актуальным является изучение способности взаимодействия продуктов гидратации магнезильного вяжущего с различными заполнителями в зоне контакта и характер этого взаимодействия. Негативное влияние повышенного содержания аморфного SiO_2 в заполнителе на продукты гидратации портландцемента хорошо известно [1], а его влияние на продукты гидратации магнезильного вяжущего не изучено. Поэтому, особый интерес представляет изучение влияния аморфного SiO_2 на формирование гидратных фаз в контактной зоне магнезильного камня и заполнителя.

Целью данной работы стало исследование особенностей взаимодействия продуктов гидратации магнезильного вяжущего из доломитов с различными заполнителями.

Контактная зона на границе раздела между заполнителем и продуктами гидратации может различаться в зависимости от поверхностной энергии вещества, рН поверхности используемых заполнителей и условий образования контактов.

В качестве заполнителей были взяты, как наиболее распространенные, карбонатные и кварцевые породы. Карбонатная порода представлена доломитом фракции 0,63-1,25 мм из отсевов дробления ОАО «Комбинат «Магнезит»». В качестве кварцевых заполнителей использовали 4 вида кварцевого песка фракции 0,63-1,25 мм – пески месторождений Белоносовское «Хлебороб-2» с допустимым содержанием аморфного кремнезема по ГОСТ 8736-93 и Привольского и Баландинского месторождений с повышенным содержанием аморфных разновидностей SiO_2 , растворимых в щелочах (125 и 70 ммоль/л соответственно вместо допустимых 50 ммоль/л).

Основными продуктами гидратации магнезиального вяжущего из доломитов (далее – доломитового вяжущего) являются оксигидрохлориды магния (ОГХ): пентаоксигидрохлорид (5ОГХ) вида $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и триоксигидрохлорид (3ОГХ) – $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Известно, что для обеспечения формирования стабильной структуры камня из 5ОГХ, предотвращения перекристаллизации 5ОГХ в 3ОГХ и исключения карбонизации составляющих камня, которая протекает через фазу 3ОГХ, необходимо соблюдать молярное отношение $\text{MgO}/\text{MgCl}_2 > 5[2,3,4,5]$.

Учитывая ранее сказанное, для получения магнезиального камня, состоящего из стабильных фаз 5ОГХ, а также изучения особенностей взаимодействия продуктов гидратации вяжущего с различными заполнителями, изготовили 3 состава смеси с соотношением «вяжущее:заполнитель» равным 1:2 и затворили водным раствором бишофита плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ (затворитель) в количестве, при котором отношение вяжущего к кристаллическому бишофиту ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) равно 1:0,235, т.е. отношение «вяжущее:затворитель» составило 1:0,47. Из полученных смесей формовали образцы $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$, которые твердели 28 суток в воздушно-сухих условиях ($\omega = 60 \%$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$), после чего определяли предел прочности при изгибе и сжатии по ГОСТ 310.4. Фазовый состав продуктов гидратации вяжущего исследовали с помощью РФА. Исследования проводили на приборе ДРОН-3 при напряжении 30 кВт, силе тока 10 мА и ширине выходной щели 1 мм, съемки вели в интервале углов $6\text{--}70^\circ$. Отдельно готовили образцы-сколы для изучения контактной зоны между продуктами гидратации и заполнителями. Оценку структуры полученного камня и контактной зоны образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460LA компании Jeol Ltd (Япония).

Прочностные характеристики растворяемых составов на доломитовом вяжущем с использованием различных заполнителей представлены в табл. 1. Микрофотографии представлены на рис. 1–3.

Из табл. 1 видно, что композиции на доломитовом заполнителе, Белоносском песке и песке месторождения «Хлебобор-2» имеют близкие значения по прочности как при сжатии, так и при изгибе. Отсюда можно сделать вывод, что камень вяжущего обладает одинаково хорошей адгезией как к карбонатным, так и к кварцевым заполнителям. Значительно меньшую прочность имеют составы на заполнителях с повышенным содержанием аморфного кремнезема – песках Привольского и Баландинского месторождения.

Таблица 1 – Физико-механические свойства композиций в зависимости от вида заполнителя

Вид заполнителя	Содержание аморфного SiO_2 в заполнителе, ммоль/л	Предел прочности в 28 сут., МПа	
		при сжатии	при изг.
Доломит	–	58,1	10,5
Белоносковский песок	27	57,3	10,2
Хлебоборб-2	45	59,8	10,6
Привольский песок	125	31,9	6,3
Баландинский	70	30,5	6,4

Исследования фазового состава и локальный микроанализ показали, что основными продуктами гидратации доломитового вяжущего являются 5ОГХ и гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Зафиксировано также присутствие некоторого количества кальцита.

Микроскопический анализ сколов полученных образцов был проведен с целью выявления характера взаимодействия 5ОГХ с поверхностью различных заполнителей. На рис. 1 представлены микрофотографии композиции на доломитовом заполнителе.

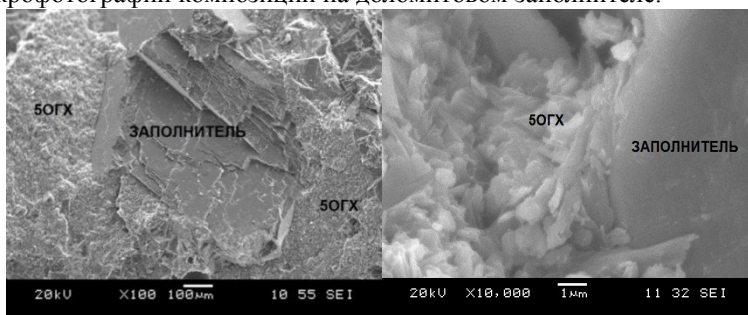
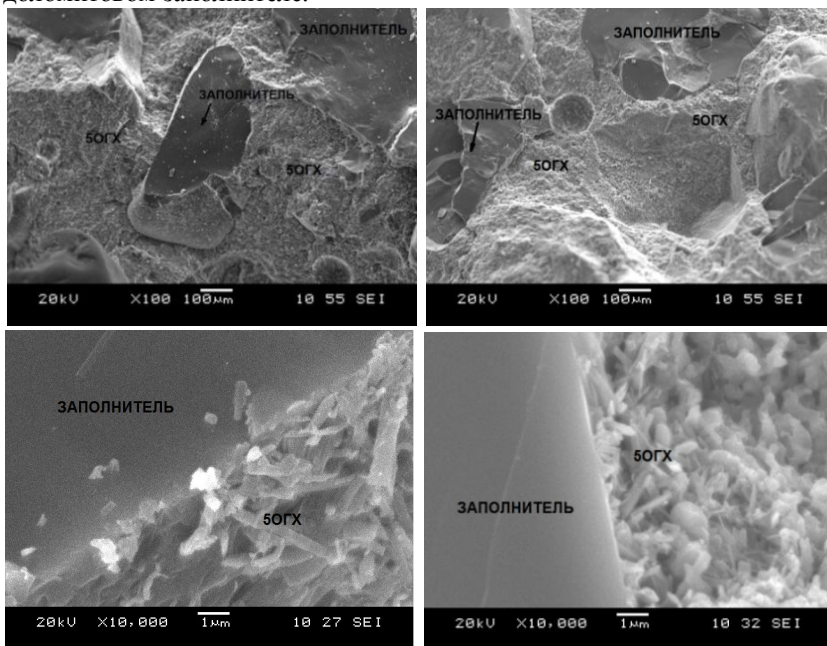


Рисунок 1 – Камень доломитового вяжущего с доломитовым заполнителем при увеличении в 100 и 10000 раз

При изучении сколов установлено, что полученный магнезиальный камень в основном состоит из 5ОГХ, равномерно распределенного по поверхности зерен заполнителя, признаков химического взаимодействия между гидратными фазами и зернами доломита не отмечено, крупные зерна доломитовой породы хорошо различимы в структуре камня, а продукты гидратации вяжущего плотно прилегают к поверхности заполнителя.

Это свидетельствует о том, что прочность сцепления продуктов гидратации (5ОГХ) с карбонатным наполнителем обеспечивается только адгезионными силами [6]. На микрофотографиях видно, что раскалывание материала идет также и по зернам доломита, т.е. сцепление таково, что разрушение идет одновременно по зернам наполнителя и по камню вяжущего. Таким образом, прочность на растяжение при изгибе наполнителя, продуктов гидратации и прочность сцепления между ними примерно одинаковы.

На микрофотографиях сколов композиций на кварцевых песках Белоносковского месторождения (рис. 2-а) и месторождения «Хлебороб-2» (рис. 2-б), видно, что скол местами также идет по зернам наполнителя. При увеличении $\times 100$ видны сколы, идущие по зернам кварца, что говорит о высокой прочности сцепления 5ОГХ с кварцевым песком. По характеру скол практически не отличается от образцов на доломитовом наполнителе.



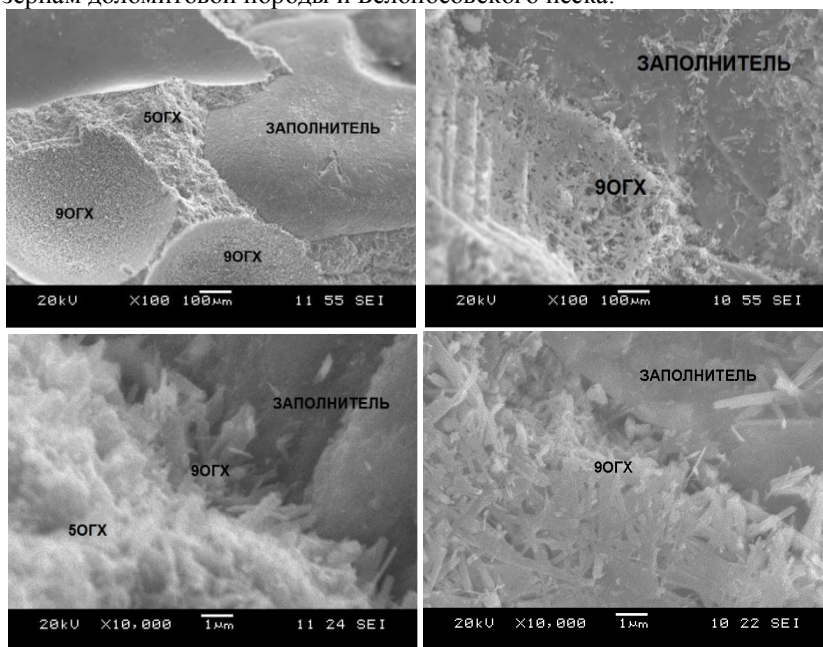
а) Белоносковский песок

б) песок «Хлебороб-2»

Рисунок 2 – Камень доломитового вяжущего с наполнителями при увеличении в 100 и 10000 раз

В зоне контакта камня вяжущего и заполнителя также не видно химических взаимодействий с зернами песка. Продукты гидратации равномерно распределяются по поверхности зерен, границы контакта визуально хорошо различимы, что подтверждает локальный микроанализ. Следовательно, можно сделать вывод об адгезионном характере сцепления камня вяжущего с кварцевыми заполнителями и высокой адгезии 50ГХ также и к поверхности кварцевых зерен.

На микрофотографиях композиций на песках Привольского (рис. 3-а) и Баландинского (рис. 3-б) месторождений видно, что при раскалывании образцов разрушение материала происходит по зоне контакта продуктов гидратации доломитового вяжущего с заполнителем, из чего можно сделать вывод, что адгезия гидратных фаз к зернам Привольского и Баландинского песка значительно ниже, чем к зернам доломитовой породы и Белоносовского песка.



а) Привольский песок

б) Баландинский песок

Рисунок 3 – Камень доломитового вяжущего с заполнителями при увеличении в 100 и 10000 раз

При рассмотрении особенностей поверхности контактной зоны в местах, где находились зерна Привольского песка, видны изменения

внешнего вида продуктов гидратации доломитового вяжущего (рис. 4). Локальный микроанализ показал, что состав новообразований отличается от типичного состава камня вяжущего меньшим содержанием $MgCl_2$ относительно MgO , и соответствует $9MgO \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ (9ОГХ), который является метастабильным в обычных условиях [7,8]. Вероятно, это обусловлено большим количеством содержащегося в заполнителе аморфного кремнезема (125 ммоль/л вместо допустимых 50 ммоль/л), который, постепенно растворяясь, изменяет рН среды на границе контакта, повышая растворимость MgO , за счет чего происходит формирование более высокоосновных 9ОГХ. В связи с этим адгезия камня вяжущего с заполнителем гораздо ниже, с чем и связана небольшая прочность образцов при сжатии и изгибе по сравнению с другими составами.

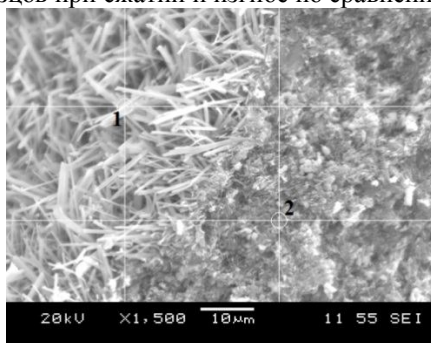


Рисунок 4 – Зона контакта камня доломитового вяжущего с песком Привольского месторождения при увеличении $\times 1500$

Анализ химических элементов, %		
	1	2
C	6,89	13,71
O	56,13	49,15
Mg	27,51	19,76
Al	0,40	0
Si	0,65	0
Cl	7,39	6,75
Ca	1,33	9,74

Таким образом, из проведенных исследований можно сделать вывод, что прочность сцепления продуктов гидратации доломитового вяжущего с заполнителями зависит от вида гидратных фаз, обуславливается высокой адгезией $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ к заполнителям и близка к пределам прочности на растяжение магниезиального камня и зерен заполнителя – доломитовой породы и кварцевого песка. Наличие в песке аморфного кремнезема приводит к изменению продуктов гидратации вяжущего в зоне контакта, снижая прочность сцепления вяжущего с заполнителем и прочность композиции в целом.

В результате проведенных исследований выявлен характер влияния повышенного содержания в заполнителе аморфного кремнезема, заключающийся в изменении рН среды на границе контакта, за счет

чего происходит формирование более высокоосновных оксигидрохлоридов магния вида $9\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ вместо $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Это приводит к снижению прочности сцепления магниезального камня с заполнителем и, как следствие, к общему снижению прочности композиций.

Список литературы:

1. Трофимов Б.Я., Муштаков М.И. Коррозия бетона: монография. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2008. 310 с.
2. Маткович В., Рогич И. Модифицированный магниезальный цемент (цемент Сореля) // Шестой международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Том 2. Книга 1. С. 94-100.
3. De Castellar, M.D. Cracks in Sorel's Cement Polishing Bricks as a Result of Magnesium Oxychloride Carbonatation / M.D. De Castellar, J.C. Lorente, A. Traveria, J.M. Tura // Cement and Concrete Research. 1996. 26. P. 1199-1202.
4. De Wolff, P.M. Structures et formules de quelques constituants du ciment Sorel / P.M. De Wolff, L. Walter-Levy, P. Pascal // Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris). 1949. T.229. P. 1232-1234.
5. Walter-Levy, L. Contribution a l'etude du ciment Sorel / L. Walter-Levy, P.M. De Wolff, P. Pascal // Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris). 1949. T.229. P. 1077-1079.
6. Jung, J.K. Influence of sand to coarse aggregate ratio on the interfacial bond strength of steel fibers in concrete for nuclear power plant / J.K. Jung, J.K. Dong, T.K. Su, H.L. Jang // Nuclear Engineering and Design. 2012. V. 252. P. 1-10.
7. Dehua D., Chuanmei Z. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement // Cement and Concrete Research. 1999. V. 29. P. 1365-1371.
8. Li Z., Chau C.K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement // Cement and Concrete Research. 2007. 37. P. 866-870.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКЛА, КАК ВАЖНЫЙ КРИТЕРИЙ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ЭФФЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООБОГРЕВА СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ

**Онищук В.И., канд. техн. наук, проф.,
Костенко С.Е., аспирант**

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

Универсальным способом повышения технико-экономических показателей работы различных конструкций стекловаренных печей является применение дополнительного электрического обогрева - электротермии [1].

Оптимизация ряда переменных параметров, например, изменение положения электродов, вариации с их «выносом» в стекломассу, изменение мощности на различных электродах и т.п. при использовании электрического обогрева в реальных условиях практически невозможна. И как показывает практика, в этом случае прибегают к физическому моделированию, результаты которого впоследствии могут использоваться при разработке математических моделей.

Физическое моделирование стекловаренных печей при наличии электротермии носит довольно сложный и неоднозначный характер. Причиной тому является неизбежность наложения множества факторов, сложным образом зависящих друг от друга: электрических и тепловых полей в ванне печи и модели, гравитационного поля, полей скоростей потоков стекломассы, давления и различных физико-химических процессов. При этом погрешность результатов физического моделирования может быть достаточно большой.

При возникновении необходимости физического моделирования гидродинамики электрических стекловаренных печей или печей с комбинированным газозлектрическим методом отопления следует четко придерживаться одного из основных правил – моделирующая стекломассу жидкость должна обладать многими подобными свойствами, одним из которых является сходство в природе и характере электропроводности [2].

Для обеспечения подобия электрических полей в физической модели и промышленной стекловаренной печи зависимости электропроводности от температуры для моделирующей жидкости и расплава стекломассы должны удовлетворять следующему условию [3,4]:

$$\left(\begin{array}{c} \chi_{\max} \\ \chi_{\min} \end{array} \right)_{\text{МОД. ЖИДК.}} = \left(\begin{array}{c} \chi_{\max} \\ \chi_{\min} \end{array} \right)_{\text{РАСПЛАВА}}$$

Как известно из классических представлений, электропроводность стекла относится ко второй группе свойств, сильно чувствительных к изменению химического состава. Определение данной группы свойств расчетным путем возможно лишь в частных случаях для узкоограниченных областей составов.

Изначально у разных исследователей вокруг природы электропроводности стекол возникали противоречивые взгляды, что связано с представлением о стекле, как о переохлажденной аморфной жидкости. К сожалению, во многих, особенно ранних работах по исследованию удельной электропроводности стекол не указано, при какой температуре проводились измерения.

Так Кобеко и Курчатов для получения «полуэлектролиза» в щелочном стекле, когда двигались только ионы металлов, применяли напряжение в несколько миллион вольт на сантиметр, в то время, как группа других исследователей наблюдали ионную проводимость при напряженности поля в 1,5 вольта [5]. Причиной таких разногласий, по всей видимости, является различная температура исследуемых стекол.

В твердом стекле проводимость сугубо электронная. В вязкоупругом состоянии, электронная проводимость сосуществует с ионной проводимостью. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению все большего количества структурных групп, и ионная проводимость становится преобладающей. Поэтому, говоря об электропроводности стекол, обязательно следует указывать температуру, при которой проводились исследования экспериментальных образцов стекол.

Какая проводимость будет преобладать в стекле при той или иной температуре – электронная или ионная, будет определяться энергией активации. Если ионы легче «сорвать с места», чем «вырвать» электроны из наружной оболочки атома, то проводимость будет ионная. Далее в статье разговор будет вестись об электрических свойствах стекол только в области высоких температур.

В свое время О.В. Мазурин наиболее широко обобщил электрические свойства стекол в своей монографии [6]. Однако непрерывный рост требований к эксплуатационным характеристикам стекол выпускаемых промышленностью провоцировал эволюцию составов стекол [7]. Таким образом, на сегодняшний день в научной литературе нет достоверных данных по электропроводности даже для

современных промышленных составов стекол. В Европе наиболее глубоко экспериментальным определением электропроводности стекол занимаются в Чехии, компания «GLASSSERVICE» и Великобритании, компания F.I.C., правда последняя около года назад была приобретена «GLASSSERVICE». Несмотря на то, что указанные компании активно используют математическое моделирование новых систем электрообогрева или оптимизацию ранее созданных объектов, большинство сведений, используемых при моделировании, являются их собственностью и, как правило, не предоставляются широкому кругу специалистов и исследователей в данной области. Поэтому работы, связанные с экспериментальным определением электропроводности промышленных составов стекол являются задачей важной и своевременной.

Согласно теории Я.И. Френкеля электропроводность ионных кристаллов связана с активационным перемещением ионов под влиянием внешнего электрического поля. В стекловидных, твердых телах подвижность ионов (катионов металлов) значительно выше, чем в кристаллах с правильной кристаллической решеткой. При этом подвижность ионов модификаторов во много раз выше, чем ионов стеклообразователей – кремнекислородных анионов.

Измерения чисел переноса ионов в стеклах показывают, что они являются катионными униполярными проводниками, т.е. перенос тока в них осуществляется только катионами, преимущественно щелочными. При этом крупные кремнекислородные анионы практически не принимают участие в переносе электрического тока вследствие неподвижности в твердых стеклах и малой подвижности в расплавах.

При повышении температуры в расплаве значительно повышается подвижность всех структурных элементов, и электропроводность стекол быстро увеличивается по экспоненте.

При этом элементы кремнекислородного каркаса связаны между собой прочными ковалентными связями, а переплетение протяженных кремнекислородных образований приводит к образованию прочного малоподвижного каркаса.

В свою очередь катионы щелочных металлов связаны с кремнекислородным каркасом относительно слабыми электростатическими силами и под влиянием внешнего электрического поля способны к ориентированному перемещению в среде практически неподвижных кремнекислородных анионов.

Таким образом, величина электропроводности расплавов будет зависеть от радиуса щелочного катиона, участвующего в переносе

заряда (ионы с меньшим радиусом являются более подвижными), а также от степени связности кремнекислородного каркаса, препятствующего перемещению ионов.

Ввиду сложности измерения удельной электропроводности расплавов стекол в широком интервале температур в представленных исследованиях мы ограничились интервалом температур, соответствующих вязкости T_f и условной максимальной температурой варки стекла в современных промышленных стекловаренных печах, которая в среднем составляет 1550°C .

Для экспериментального определения удельной электропроводности расплавов стекол была создана лабораторная установка, схема которой приведена на рис. 1.

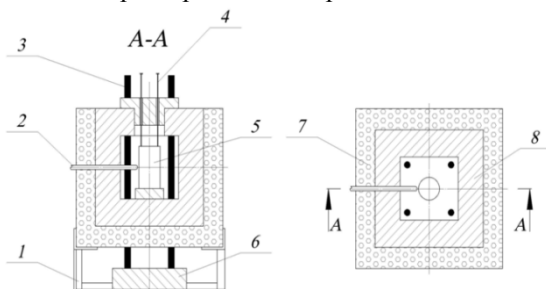


Рисунок 1 – Лабораторная установка для измерения удельной электрической проводимости расплавов стекла

- 1 – металлическая рама; 2 – термопара; 3 – силовые нагреватели; 4 – проводниками для подключения коробки холодного спая и измерительного устройства; 5 – корундовый тигель; 6 – огнеупорная подложка для нагревателей; 7 – каолиновая вата; 8 – корундовый легковес

При проектировании измерительной ячейки, конструкция которой, по нашему мнению, должна максимально исключать проявление систематической погрешности, исходили из предположения, что в процессе нагрева или охлаждения расплава стекла уровень его в корундовом тигле будет изменяться, что может в итоге привести к изменению площади токопроводящей поверхности электродов и к получению погрешности определения. На первом этапе попробовали использовать электроды из платинородиевой (Pt94/Rh6) проволоки диаметром 0,5 мм. Однако зафиксировать расположение проводников относительно друг друга при введении их в расплав стекла не представлялось возможным,

да и изменение уровня расплава при одном сечении проводника приводило к проявлению погрешности превышающей 10%, что являлось недопустимым для условий эксперимента. Эти два недостатка были ликвидированы в окончательной разработанной конструкции измерительной ячейки (рис. 2).

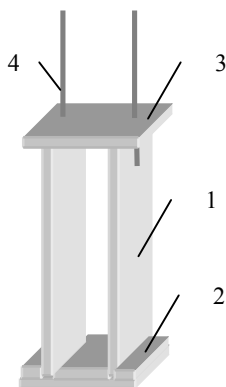


Рисунок 2 – Схема измерительной ячейки

1 – пластины-электроды; 2 – нижний корундовый элемент с пазами для крепления электродов; 3 – корундовый элемент с отверстиями для проводников, фиксирующий электроды сверху; 4 – проводники

Электроды (1) были изготовлены в виде платинородиевых (Pt70/Rh30) пластин длиной 50 мм, шириной 10 мм, толщиной 0,8 мм. К пластинам прикрепляли проводники из платинородиевой (Pt94/Rh6) проволоки диаметром 0,5 мм. Закрепление проводников на измерительных пластинах методом контактной сварки не удалось, поэтому использовался метод закрепления путем 3 просечек пластин и последующей запрессовки в них проводников. Фиксация пластин в тигле производилась при помощи корундовых элементов, обеспечивающих постоянное расстояние между платинородиевыми пластинами. При проведении экспериментов количество расплавляемого в тигле стекла подбиралось таким образом, чтобы уровень расплава находился выше уровня пластин настолько, чтобы его колебания приходились на участок платинородиевого проводника, что обеспечивало минимальное изменения площади контакта. Так рассчитанная погрешность, связанная с увеличением объема расплава в процессе

измерения для представленной конструкции ячейки составила 3,3%, что является вполне допустимым для подобных экспериментов.

Сами определения удельной электропроводности проводились следующим образом. В измерительную ячейку помещался стеклобой известного состава. Следует отметить, что проведения использовался бой стекла, отобранный с ряда стекольных заводов, состав которого был подтвержден данными заводских лабораторий. Нагрев измерительной ячейки производился с учетом повышения температуры со скоростью, не превышающей 200⁰С в час. Максимальная температура нагрева определялась в зависимости от состава стекла (табл.1) и принятых температур варки в промышленных условиях. Так для тарного (БТ-1) и медицинского (НС-3) стекол максимальная температура составляла 1550⁰С, для свинцового хрустала 1430⁰С. Выдержка расплава стекла составляла 2 часа, что обеспечивало максимальное удаление из расплава физически занесенного воздуха с частицами стеклобоя.

Таблица 1–Составы исследуемых стекол

Состав	Содержание компонентов, масс %.									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	PbO	ZnO
БТ-1	72,5	1,9	10,1	2,1	13,3		0,072			
НС-3	72,6	4,6		6,6	8,3	1,7	0,1	6,1		
Хрусталь	60,3				2,5	11		0,8	24,4	1

После выдержки начинались замеры удельного электрического сопротивления, при этом снижение температуры производилось плавно, чтобы уменьшить время фиксации очередной температурной ступени.

В качестве прибора измерения применялся кондуктометр DDS-11С с широким диапазоном измерений.

Результаты измерений представлены на рис. 2.

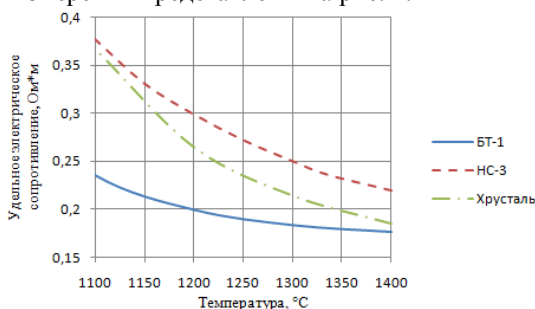


Рисунок 3 – Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры исследуемых расплавов стекол

Как видно из рис.3, зависимость удельного электрического сопротивления от температуры имеет экспоненциальную зависимость, по характеру схожую с температурно-вязкостной характеристикой стекол. Следовательно, для более полного описания зависимости электропроводности от температуры и состава следует анализировать это свойство в сочетании со структурно-химическими параметрами стекол, определяющими подвижность катионов щелочных и щелочноземельных металлов, являющихся основным переносчиком заряда в расплаве стекла по ионному механизму проводимости.

Список литературы:

1. Костенко С.Е., Онищук В.И., Жерновая Н.Ф. Современные стекловаренные печи и пути повышения их технико-экономических показателей // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2010. №3. С. 127–130.
2. Костенко С.Е., Онищук В.И., Жерновая Н.Ф. Теория и практика физического моделирования движения стекломассы в варочном бассейне печи // Техника и технология силикатов. 2012. Т. 19. № 1. С. 27–31.
3. Соколов А.А., Шейнкоп И.М., Пчеляков К.А. Моделирование процессов гидродинамики вязких расплавов. М.: Издательство литературы по строительству, 1972. 192 с.
4. Станек Я. Электрическая варка стекла. М.: Легкая индустрия, 1979. 247с.
5. Волков С.Е., Писаревский А.М., Асюнькина Т.Г., Шульц М.М. Титано-силикатные электропроводящие стекла, включающие окислы щелочных металлов // Физика и химия стекла. 1975. №2. С. 168-172.
6. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла. М.: Госхимиздат, 1962. 320с.
7. Юрков Л.Ф., Гинсбург И.Е., Коновалова Л.Д. Эволюция составов тарных стекол // Стекланная тара. 1999. №4. С. 16-20.

КЕРАМИЧЕСКИЕ СВЯЗКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ АБРАЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Перетокина Н.А., канд. техн. наук, доц.,

Щедрина А.С., инженер,

Гайнутдинова О.В., магистрант

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

Из всего объема выпускаемой абразивной продукции 48% приходится на инструмент, изготавливаемый на керамической связке, что объясняется рядом таких важнейших свойств этих связок, как химическая стойкость, водостойкость, сравнительно высокая прочность на разрыв. Инструменты на керамической связке обеспечивают достаточно высокую производительность при их работе, хорошо сохраняют профиль, имеют высокую пористость и хорошо отводят тепло. В России на керамических связках выпускается 1100 типоразмеров абразивных инструментов различных характеристик и назначений.

Основными недостатками абразивных инструментов является дороговизна компонентов, потеря режущей способности, недостаточная твердость и относительно невысокая стойкость керамической связки при механической обработке материала. Поэтому главной задачей исследований являлось получение абразивных материалов с улучшенными механическими свойствами более дешевым и экономичным способом.

В качестве сырьевых материалов в работе использовали полевой шпат вишневогорский, глину латненскую ЛТ-1, фритту производства ОСМиБТ (г. Старый Оскол) и карбид кремния фракций F12, F30, F180, F220 с содержанием SiO_2 не менее 98%. Химический состав сырьевых материалов приведен в табл.1.

Из полевого шпата было получено искусственное керамическое вяжущее (ИКВ) методом высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС), имеющая тиксотропно-дилатантный характер течения [1]. Этот метод позволяет получать более однородные и тонкодисперсные материалы, что является необходимым при получении керамических связок.

Для снижения дилатантных свойств и последующего увеличения прочности в суспензию вводились в качестве добавок латненская глина и фритта (рис.1). Введение в состав ИКВ небольшого количества

фритты (до 5%) не оказывает существенного влияния на характер течения массы. Добавление же в состав ИКВ глины или дальнейшее увеличение фритты до 10% переводит систему в тиксотропную.

Таблица 1 – Химический состав исходных компонентов

Сырье	Содержание оксидов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃	ППП
Полевой шпат	68,0	27,0	0,38	0,87	0,21	4,70	7,0	0,53		0,72
Глина ЛТ-1	47,0	38,0	1,2	0,3	0,3	0,3	0,32	0,1		1,8
Фритта	57,95	-	6,36	0,34	3,41	1,36	9,09	3,18	18,3	

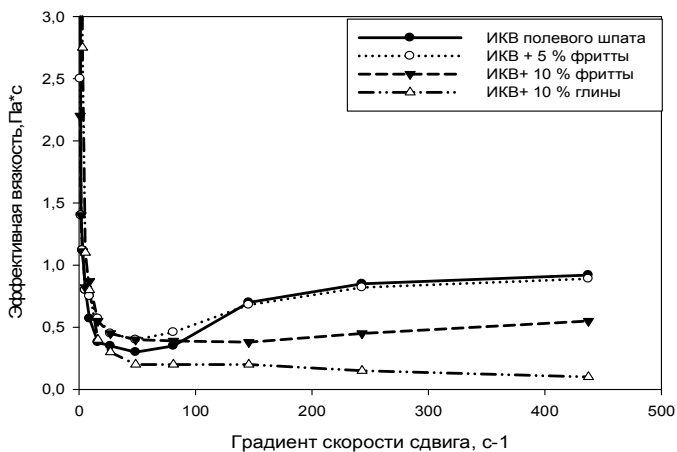


Рисунок 1 – Изменение эффективной вязкости от градиента скорости сдвига ИКВ полевого шпата

Введение добавок в состав ИКВ полевого шпата снижает плотность суспензии и количество коллоидного компонента (табл. 2).

Из полученных суспензий методом литья формовались образцы размером 30х30х30 мм и определялись их основные физико-механические свойства после обжига при температурах 850-1100°С.

Таблица 2–Свойства ИКВ

Свойства	Состав ИКВ			
	ИКВ полевого шпата	ИКВ полевого шпата - 90% глина ЛТГ-10%	ИКВ полевого шпата – 95% фритта-5%	ИКВ полевого шпата – 90% фритта-10%
Пористость, г/см ³	2,45	1,85	1,02	1,99
Время истечения, сек.	350	112	145	63
Остаток на сите 0063, %	2,7	1,2	1,3	1,8
Влажность, %	15,8	17,9	17,4	18,2
Содержание коллоидного компонента, %	0,63	0,43	0,36	0,25

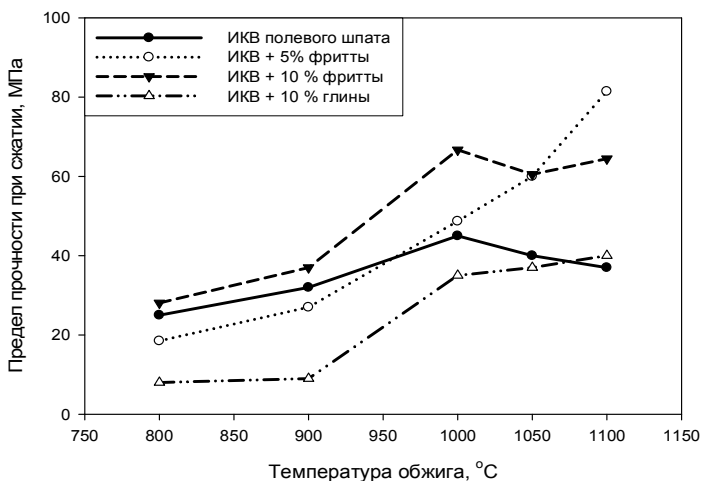


Рисунок 2 – Зависимость предела прочности при сжатии керамической связки от температуры обжига и состава материала

Открытая пористость материалов снижается с 27-29% до 3-5%, плотность в среднем составляет 2,1-2,2 г/см³. Прочность при сжатии значительно возрастает при температуре 1000°C и выше (рис. 2). Максимальную прочность имеют образцы материала содержащего в составе фритту, она составляет 67-82 МПа.

На рис. 3 представлены микрофотографии структуры керамической связки, полученные на растровом электронном микроскопе TescanMira3 LMU. Использование ИКВ позволяет получать материал более однородный, снизить его температуру обжига, т.к. спекание начинается при более низких температурах.

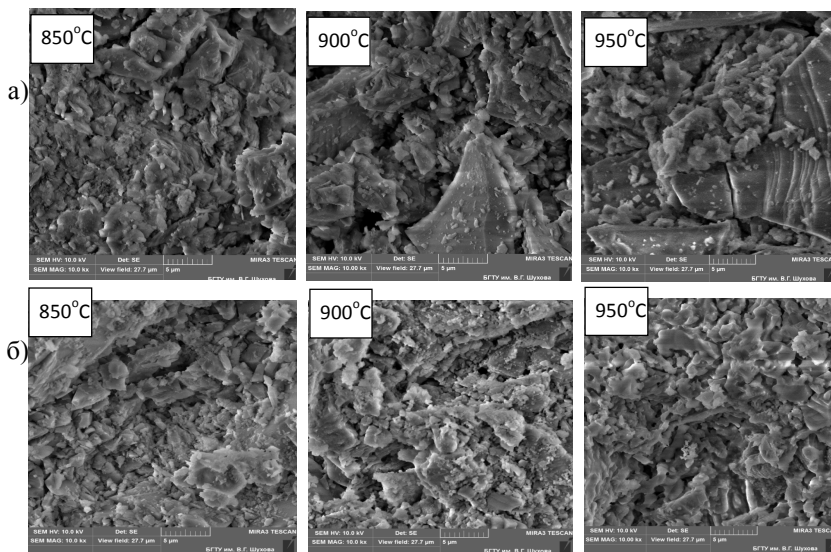


Рисунок 3– Микроструктура керамической связки, полученной по стандартной технологии (а) и по методу ВКВС (б), обожженной при различной температуре

Список литературы:

1. Дороганов В.А., Дороганов Е.А., Перетокина Н.А., Евтушенко Е.И., Бедина В.И., Данилова О.Ю., Гоголевская О.В. Огнеупорные материалы на основе искусственной керамической вяжущей суспензии карбидокремниевго состава // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 4. С. 156-160.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ

Рябова А.В., канд. техн. наук, доц.,
Климова Л.В.

*Южно-Российский государственный политехнический университет
им. М.И. Платова(Новочеркасский политехнический институт)*

Одной из важнейших проблем современности является поиск новых и модернизация старых способов защиты от коррозии. Эмалирование труб и других металлических изделий получило широкое распространение в Америке, Японии, Германии, Италии и других развитых странах. Эмалевое покрытие на сегодняшний день является наиболее дешевым и эффективным способом увеличения срока службы трубопроводов. Этот экологически чистый и дешевый способ позволяет не только снизить коррозионную способность металла, но и приобрести эстетико-потребительские свойства, термостойкость, повысить химическую стойкость. Эмали по своей природе представляют собой стекловидное покрытие, имеющее аморфную структуру. Их основой являются щелочноалюмоборсиликатные стекла и добавки других компонентов, придающих нужные свойства.

Однако эмалирование имеет и ряд недостатков, таких, как слабая прочность сцепления покрытия с некоторыми подложками, выщелачивание под действием воды или кислот и увеличение хрупкости. В настоящее время проводятся поиски способов избавления от недостатков, например, увеличения химической стойкости.

По полученным данным сделан вывод: оптимальным диапазоном температур термообработки для получения качественного, стойкого к механическому воздействию оксидно-оловянного покрытия оптимальной толщины является $T = (500-550)^{\circ}\text{C}$, а оптимальным диапазоном масс соли $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (0,5-1,0)\text{г}$.

Для достижения высокого качества оксидно-титанового покрытия на эмали были проведены исследования по изучению влияния технологических параметров нанесения (концентрация соли TiCl_4 , температуры термообработки, время выдержки) на технико-эксплуатационные свойства изделия.

Анализируя полученные данные, сделали вывод, что оптимальным диапазоном температур термообработки является $T = (500-550)^{\circ}\text{C}$, а оптимальной концентрацией соли TiCl_4 является 110 г/л в пересчете на TiO_2 .

После изучения режимов нанесения и термообработки оксидно-металлических покрытий на стеклоэмали на основе солей $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и TiCl_4 , было принято решение получить оксидно-металлическое покрытие на основе смеси этих двух солей. Для этого соль $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в разбавленной соли TiCl_4 . В результате эксперимента получили качественное равномерное блестящее покрытие на эмали.

Таким образом, в ходе экспериментов были установлены оптимальные температурно-временные условия получения и закрепления оксидно-металлических покрытий на стеклоэмалевой поверхности.


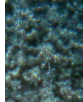
Дальнейшие исследования проводились на однослойной унифицированной безгрунтовойэмали марки МК-5У, обладающей меньшим значением химической стойкости по отношению к агрессивным реагентам.

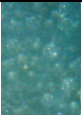
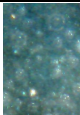
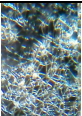
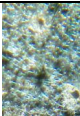
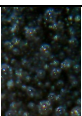
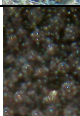
Для получения оптимального оксидно-металлического покрытия на эмалевой поверхности были проведены исследования на проверку химической стойкости методом «проба на пятно»: на образцы, с нанесенными на них оксидно-металлическими покрытиями, в определенно выделенное место капали раствор 20% HCl и оставляли на сутки. После этого смывали проточной водой, высушивали образец в сушильном шкафу и проводили визуальный анализ качества покрытия. Класс стойкости определяли визуально в отраженном свете по характеру изменения поверхности покрытия под каплей.

Из полученных данных следует, что все три вида оксидно-металлических покрытий на эмалевых поверхностях образцов химически стойки к действию 20% HCl .

На микрофотографии нет изменений в структурах эмали и оксидной плёнки. На образце, покрытом эмалью марки МК-5У с оксидно-металлическим покрытием (SnO_2 и TiO_2), после действия кислоты заметно лишь слабое потускнение. На микрофотографии нет изменений в структурах эмали и оксидной плёнки (табл. 6).

Таблица 6 – Результаты исследования изменения свойств образцов эмали МК-5У под воздействием соляной кислоты

Вид эмали	До испытания кислотой HCl	После испытания кислотой HCl
МК-5У без оксидно-металлического покрытия		

МК-5У с оксидно-оловянным покрытием		
МК-5У с оксидно-титановым покрытием		
МК-5У с оксидно-металлическим покрытием (SnO ₂ и TiO ₂)		

Сравнительный анализ рисунков позволяет утверждать, что эмаль без оксидно-металлического покрытия химически не стойка к действию 20% соляной кислоты (класс стойкости Д), каждое из трех видов оксидно-металлических покрытий увеличивает химическую стойкость эмали на несколько порядков (класс стойкости А).

Следующее исследование направлено на выяснение влияния полученных оксидно-металлических покрытий на химическую стойкость однослойного эмалевого покрытия в соответствии с ГОСТ 24788 – 2001. Опытным путем были получены результаты по химической стойкости эмали марки МК-5У и оксидно-металлических покрытий. Результаты исследований по определению химической стойкости эмали и оксидно-металлических покрытий на эмали сведены в таблицу 7.

Таблица 7 – Результаты исследования химической стойкости эмали МК-5У и оксидно-металлических покрытий на данной эмали в соответствии с ГОСТ 24788 – 2001 Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия

Образцы эмалированные эмалью марки МК-5У	Потеря массы, г	Химическая стойкость, мг/см ²
Без оксидно-металлического покрытия	0,02	0,531
С нанесенным оксидно-оловянным покрытием	0,01	0,297
С нанесенным оксидно-титановым покрытием	0,00	Покрытие, неизменяемое кислотой
С нанесенным оксидно-металлическим покрытием (SnO ₂ и TiO ₂)	0,00	Покрытие, неизменяемое кислотой

Анализ таблицы 7 показал, что без покрытия эмаль вообще нежелательно использовать, так как она не химически стойкая даже по отношению к 6% уксусной кислоте, что не может уберечь изделие от коррозии. У эмали с оксидно-оловянным покрытием химическая стойкость возрастает в 2 раза по отношению к химической стойкости эмали без покрытия. Эмаль с оксидно-оловянным покрытием возможно использовать для металлических изделий, так как выщелачивание по ГОСТ 24788 – 2001 не должно превышать 0,25 мг/см², а в данном эксперименте химическая стойкость составляет 0,297 мг/см².

Оксидно-металлическое покрытие на эмалевых образцах, полученные с помощью соли TiCl₄ и смеси SnCl₂·2H₂O и TiCl₄, не разрушается под действием уксусной кислоты массовой доли 6% в течение 1 ч. Следовательно, применение таких оксидно-металлических покрытий увеличивает химическую стойкость эмали на несколько порядков.

Далее при исследовании влияния оксидно-металлических покрытий на химическую стойкость однослойного эмалевого покрытия к 15% соляной кислоте при комнатной температуре образцы испытывались методом «пробы на пятно», описанным выше. Полученные результаты сведены в таблицу 8.

Таблица 8 – Результаты исследования химической стойкости эмали МК-5У и оксидно-металлических покрытий на данной эмали к 15% соляной кислоте при комнатной температуре

№ п/п	Образцы эмалированные эмалью марки МК-5У	Потеря массы, г	Химическая стойкость, мг/см ²
1	Без оксидно-металлического покрытия	0,69	32,83
2	С нанесенным оксидно-оловянным покрытием	0,04	3,69
3	С нанесенным оксидно-титановым покрытием	0,08	3,85
4	С нанесенным оксидно-металлическим покрытием (SnO ₂ и TiO ₂)	0,11	9,87

По данным таблицы 8 построены гистограммы (рис.1, 2).

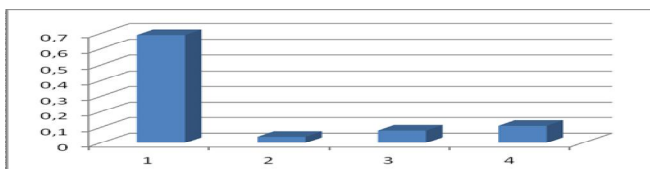


Рисунок 1 – Зависимость потери массы от вида покрытия

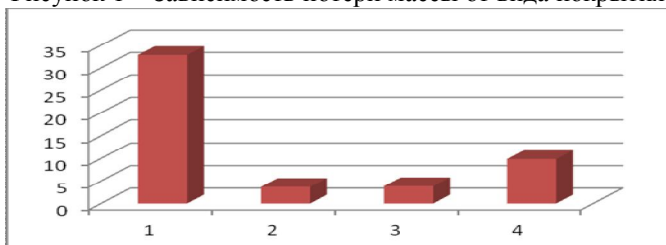


Рисунок 2 – Зависимость химической стойкости от вида покрытия
Значения цветов:



– потеря массы, г;

– химическая стойкость, мг/см².

1 – образец, эмалированный эмалью марки МК-5У без оксидно-металлического покрытия; 2 – образец, эмалированный эмалью марки МК-5У с нанесенным оксидно-оловянным покрытием; 3 – образец, эмалированный эмалью марки МК-5У с нанесенным оксидно-титановым покрытием; 4 – образец, эмалированный эмалью марки МК-5У с нанесенным оксидно-металлическим покрытием (SnO_2 и TiO_2).

В результате проведенных исследований выяснилось, что для решения существующих проблем неудовлетворительной химической стойкости стеклоэмалей целесообразно применять новый способ модификации их поверхности, заключающийся в создании на стеклоэмалевой поверхности оксидно-металлической пленки. Этот способ позволяет повысить химическую стойкость практически любой стеклоэмалевой поверхности и расширяет их область применения в качестве защиты.

Список литературы:

1. Рябова А.В., Гузий В.А., Еськова Т.А. Модифицированное защитное коррозионностойкое стеклоэмалевое покрытие для стальных трубопроводов//Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2013.№ 1. С. 106-108.

МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ МАЛОКЛИКЕРНЫХ ТОНКОМОЛОТЫХ ЦЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Сарсенбаев Б.К., д-р техн.наук, проф.,
Сарсенбаев Н.Б., докторант PhD,
Атанбаева Л.Ш., маг.техники и технологии,
Сауганова Г.Р., инженер
Ауесбек С.Т., магистрант**

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

В настоящее время в Республике Казахстан ежегодно увеличивающиеся отвалы шлаков и высевок известняковых карьеров. В Казахстане накоплено 10 млн. тонн электрофосфорных шлаков ежегодный выход, которого составляет 700-800 тыс. тонн. (Ново – Джамбулский фосфорный завод, ТОО «Казфосфат», г.Тараз) и 85 млн. тонн металлургических шлаков (Карагандинский металлургический комбинат ТОО «Испат Кармет» г.Темиртау) ежегодный выход, которого – 1000 тыс. тонн.

Зола-ТЭЦ – Акмолинской области, городах: Астана, Караганда, Кокшетау, Петропавловск, а также в городах Северо-Восточного Казахстана.

Богатейшие месторождения карбонатных пород, доломитовых и доломитизированных пород находятся в Южно-Казахстанской области Тюлькубасском районе и в горах Каратау Джамбульской области запасы которых составляет миллиарды тонн. Очевидно, что с каждым годом все острее встает проблема их экономически эффективной утилизации, т.е. превращение этих отходов в полноценное вторичное сырье. Единственной отраслью, которая может их «поглотить» является производство строительных материалов. Традиционный путь утилизации этих отходов для рекультивации территорий и для устройства оснований автомобильных дорог, малоэффективен экономически, если учесть скрытые потенциальные возможности превращения их в наукоемкую продукцию – высокотехнологичные и малоэнергоёмкие гидравлические вяжущих. Основанием для этого является их химический состав и физическая структура.

Во многих регионах Республики Казахстан либо вообще не имеются месторождения крупного заполнителя, либо эти месторождения слабых осадочных пород, ограниченно пригодных для производства железобетона. Поэтому получение качественного бетона с использованием местного сырья, как, например, мелкозернистого

кварцевого песка, имеет для этих регионов большое значение. Свойства песчаного бетона определяются теми же факторами, что и обычного. Однако цементно-песчаный бетон имеет некоторые особенности, обусловленные структурой, для которой характерны большая однородность и мелкозернистость, высокое содержание цементного камня, отсутствие жесткого каменного скелета, повышенные пористость и удельная поверхность твердой фазы.

В отдельных случаях мелкозернистый бетон имеет более высокие физико-механические характеристики и долговечность, чем бетон на крупных заполнителях, что позволяет снизить материалоемкость и повысить их эксплуатационную надежность. Повышенная прочность при изгибе и водонепроницаемость позволяют использовать мелкозернистый бетон для дорожных покрытий в районах, где нет хорошего щебня, а по мнению некоторых авторов применение высокопрочных дорожных бетонов с мелкозернистой структурой наиболее целесообразно для повышения долговечности покрытий.

Подбор состава мелкозернистого бетона

Состав мелкозернистого бетона при регламентируемом коэффициенте уплотнения $K_v \geq 0,97$ подбирается в следующем порядке.

Определяется предварительная величина Ц/В (рисунок 1) и ориентировочный расход вяжущего Ц в $\text{кг}/\text{м}^3$ (рисунок 2).

По принятым значениям Ц и Ц/В устанавливается количество цементного теста $v_{\text{цт}}$ ($\text{л}/\text{м}^3$) и расход песка П ($\text{кг}/\text{м}^3$) по формулам (1) и (2).

$$v_{\text{цт}} = \text{Ц} \left(\frac{1}{\gamma_{\text{ц}}} + \frac{1}{\text{Ц} + \text{В}} \right), \quad (1)$$

$$\text{П} = \gamma_{\text{п}} (1000 - v_{\text{цт}}) \quad (2)$$

где $\gamma_{\text{ц}}$ и $\gamma_{\text{п}}$ – плотность цемента и песка.

Изготавливается бетонная смесь принятого состава и по формуле (3) определяется коэффициент уплотнения K_v , достигнутый в контрольных образцах:

$$K_v = \gamma_{\text{ф}} / \gamma_{\text{т}} \quad (3)$$

где $\gamma_{\text{ф}}$ – плотность уплотненной бетонной смеси,

$\gamma_{\text{т}} = (\text{Ц} + \text{П} + \text{В}) / 1000$ – плотность бетона.

Исходные данные для расчета:

Проектируемая марка бетона 300

Стандартцемент ПЦ500 Д0

Песок крупный, $M_k=2,65$, насыпная плотность 1,6 $\text{кг}/\text{л}$

Определяется предварительная величина Ц/В (рисунок 1)

Ц/В=1,9 (В/Ц=0,53)

и ориентировочный расход вяжущего Ц в кг/м³ (рисунок 2)

Ц= 418 кг/м³

По принятым значениям Ц и Ц/В устанавливается количество цементного теста $v_{цт}$ (л/м³) и расход песка П (кг/м³) по формулам (1) и (2).

$$v_{цт} = Ц \left(\frac{1}{\gamma_{ц}} + \frac{1}{Ц + В} \right) = 418 \left(\frac{1}{3,1} + \frac{1}{418 + 220} \right) = 135,5 \text{ л/м}^3$$

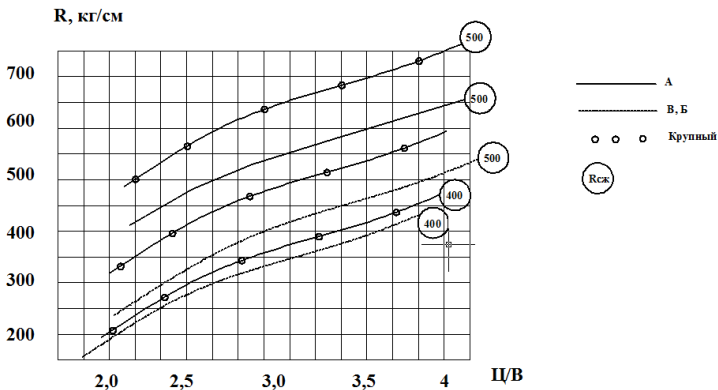


Рисунок 1 – Определение величины Ц/В: А- мелкозернистая бетонная смесь с жесткостью более 120 с, Б - мелкозернистая бетонная смесь с жесткостью от 40 до 120 с, В- малоподвижная мелкозернистая бетонная смесь (ОК=2-4 см)

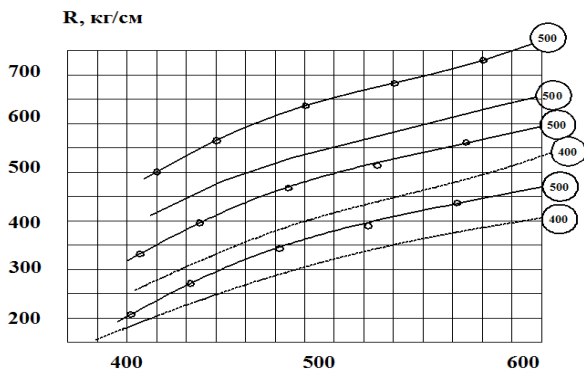


Рисунок 2 – Определение расхода цемента

$$П = \gamma_{п} (1000 - v_{ум}) = 1,6(1000 - 135,5) = 1380 \text{ кг} / \text{м}^3$$

где $\gamma_{ц}$ и $\gamma_{п}$ – плотность цемента и песка.

В результате расчета получен следующий состав мелкозернистого бетона

Ц = 418 кг

П = 1380 кг

В = 220 л

При использовании в качестве вяжущего МКТМЦ расчет состава аналогичен, так как его марка по прочности принята М500.

В итоге состав мелкозернистого бетона будет следующий:

МКТМЦ = 418 кг

П = 1380 кг

В = 220 л

Экспериментальная оценка свойств мелкозернистого бетона

На основе теоретического расчета были проведены экспериментальные замесы мелкозернистого бетона на ПЦ500Д0 ТОО «Стандартцемент» и МКТМЦ -50 (отход дробления известняка Тулькубасского карьера, шлаки-доменные ТОО «Испаткармет» и фосфорные ТОО «Казфосфат» и СП С-3 2% от массы МКТМЦ). В качестве заполнителя использовали кварцевый песок с $M_k=2,65$. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Прочность мелкозернистого бетона на ПЦ и МКТМЦ-50 отходов дробления известняка (ОДИК), доменного шлака (ДШ) и фосфорного шлака (ФШ)

Вид цемента	Расход материалов, кг/м ³			Подвижность (расплы в конуса), мм	Прочность при изгибе, МПа			Прочность на сжатие, МПа		
	Цемент	Песок	Вода		ТВО	1 сут	28 сут	ТВО	1 сут	28 сут
ПЦ500Д0	418	1380	200	122	5,57	2,8	6,1	35,9	11,5	52,3
МКТМЦ - 50 «ОДИК»	418	1380	130	124	5,4	3,06	6,4	36,2	14,3	57,3
МКТМЦ - 50 «ДШ»	418	1380	136	126	5,6	3,10	6,8	37,4	14,7	57,8
МКТМЦ - 50 «ФШ»	418	1380	134	125	5,5	3,09	6,6	37,2	14,5	57,6

Как видно из табл. 1, прочность при изгибе мелкозернистого бетона на МКТМЦ-50, такая же, как и на ПЦ500Д0 как после тепловлажностной обработки, так и после 1 суток твердения в нормально-влажностных условиях. Прочность на сжатие при применении МКТМЦ-50 выросла на 10% после ТВО, на 24% после нормального твердения в возрасте 1 суток и на 10% в возрасте 28 суток. Ускорение твердения впервые сутки вызвано большей удельной поверхностью вяжущего, что ускоряет процесс гидратации. За счет применения МКТМЦ-50 снизилась водопотребность смеси на 35%.

Таким образом, в мелкозернистых бетонах возможно замена цемента марки ПЦ500Д0 на вяжущее МКТМЦ-50, при этом уменьшается водопотребность смесей, и прочность бетона не теряется. Кроме того, эффективность МКТМЦ-50 не зависит от модуля крупности и фракционного состава применяемого песка.

ТЯЖЕЛЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ МАЛОКЛИКЕРНЫХ ТОНКОМОЛОТЫХ ЦЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**Сарсенбаев Б.К., д-р техн.наук, проф.,
Сарсенбаев Н.Б., докторант PhD,
Атанбаева Л.Ш., маг.техники и технологии,
Сауганова Г.Р., инженер**

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова

Одной из острых проблем производства цемента в стране является не обеспеченность сырьем, поскольку значительная часть источников природного сырья, находящаяся в доступной близости, истощена и не имеет реальной замены. В обозримом будущем, это приведет к неизбежной частичной или полной замене природного сырья техногенным, значимость которого должна неуклонно возрастать, в том числе и по природоохранным соображениям.

Целью работы является установление возможности замены на строительном рынке общестроительного портландцемента малоклинкерным тонкомолотым цементом (МКТМЦ) из техногенных отходов промышленности. Так как, кремнеземистые МКТМЦ уже давно себя зарекомендовали, как эффективное вяжущие в производстве высокопрочных бетонов [1-5], то в связи с этим необходимо оценить техническую эффективность новых МКТМЦ из техногенных отходов промышленности в составе тяжелых бетонов и определить свойства бетона на нем.

Огромную долю в производстве ЖБИ занимают тяжелые бетоны. Область их применения простирается не только на жилые и общественные здания и сооружения, но и на объекты промышленного назначения с повышенными эксплуатационными требованиями.

Для подбора составов тяжелых бетонов на МКТМЦ выбраны три марки (класса) по прочности: М200 (В15), М300 (В22,5) и М550 (В40).

В качестве вяжущего для контрольного состава использовали ПЦ500Д0 производства ТОО «Стандартцемент». Для основных составов использовали МКТМЦ-50, приготовленный на основе отходов дробления известняка Тулькубасского карьера, шлаков-доменных ТОО «Испаткармет» и фосфорных ТОО «Казфосфат» и суперпластификатор (СП) С-3 в количестве 1% от массы МКТМЦ-50.

Для марок (классов) М200 (В15), М300 (В22,5), имеющих невысокую прочность, в качестве крупного заполнителя использовали

гравий с маркой по дробимости 800. Марка (класс) по прочности М550 (В40) был использован щебень с маркой по дробимости 1200.

Порядок приготовления бетонной смеси состоял в предварительном смешении крупного заполнителя, песка и цемента в бетоносмесителе принудительного действия СЛ-ЦБ-10 до получения сухой однородной массы и последующим добавлением необходимого количества воды затворения. При приготовлении контрольного состава СП С-3 вводили с водой затворения.

Бетоны готовили из подвижных смесей не ниже марки портландцемента (ПЦ) ($OK \geq 19$ см). Определяли следующие свойства бетонной смеси и бетона: удобоукладываемость (по осадке конуса), плотность, воздухоовлечение, водоотделение и прочность.

В таблице 1 приведены составы тяжелых бетонов, а в таблице 2 результаты определения их свойств.

Как видно из таблицы 1 и 2 составы тяжелых бетонов №1, №3...№16 соответствуют проектному классу (марке) по прочности. Не удовлетворяет требованиям по прочности, а также водоотделению лишь состав №2, что объясняется нами низким расходом МКТМЦ в бетоне. Из-за недостатка МКТМЦ и малой толщины обмазки заполнителя повышается трение между его зернами и, соответственно, снижается удобоукладываемость бетонной смеси. В результате для достижения требуемой подвижности необходимо добавлять избыточное количество воды затворения, которая с течением времени и отделяется из бетонной смеси.

Описанное явление также подтверждается зависимостью снижения водопотребности МКТМЦ-бетонов относительно бетонов на портландцементе с увеличением расхода МКТМЦ. В данном случае возрастает толщина обмазки вокруг зерен заполнителя и обеспечивается повышенная удобоукладываемость бетонной смеси, что не требует лишнего расхода воды затворения.

На основании вышеизложенного следует ограничить расход МКТМЦ в бетоне 250 кг, а для производства низкомарочных бетонов необходимо использовать МКТМЦ-30, расход которого будет значительно выше, чем при использовании МКТМЦ-50. С целью оценки этого предположения в табл.3. приведены составы бетона на МКТМЦ-30, а в табл.4. их основные свойства.

Из полученных результатов видно, что тяжелый бетон на МКТМЦ-30 на основе техногенных отходов промышленности (отходов дробления известняка, доменных и фосфорных шлаков) соответствует проектному классу (марке) по прочности и характеризуется

водоотделением, не превышающим значения, требуемого ГОСТ10181-2000 (0,8%).

Таблица 1 – Составы тяжелых бетонов, приготовленных на основе ПЦ500Д0 и МКТМЦ-50 отходов дробления известняка карьера (ОДИК), доменного шлака (ДШ) и фосфорного шлака (ФШ)

№ состава	Вид цемента	Расход материалов				
		кг/м ³				кг/м ³ (% от массы цемента)
		цемент	песок	крупный заполнитель	вода	СП С-3
М100 (В7,5)						
1	ПЦ500Д0	180	980	980 (гравий)	200	1,0 (0,4)
2	МКТМЦ -50 «ОДИК»				180	-
3	МКТМЦ -50 «ДШ»				190	-
4	МКТМЦ -50 «ФШ»				195	-
М200 (В15)						
5	ПЦ500Д0	250	960	1040 (гравий)	170	1,0 (0,4)
6	МКТМЦ -50 «ОДИК»				130	-
7	МКТМЦ -50 «ДШ»				140	-
8	МКТМЦ -50 «ФШ»				145	-
М300 (В22,5)						
9	ПЦ500Д0	270	950	1050 (гравий)	172	1,08 (0,4)
10	МКТМЦ -50 «ОДИК»				124	-
11	МКТМЦ -50 «ДШ»				135	-
12	МКТМЦ -50 «ФШ»				140	-
М550 (В40)						
13	ПЦ500Д0	380	880	1060 (щебень)	168	1,52 (0,4)
14	МКТМЦ -50 «ОДИК»				123	-
15	МКТМЦ -50 «ДШ»				132	-
16	МКТМЦ -50 «ФШ»				137	-

Таблица 2 – Результаты испытаний составов тяжелых бетонов на основе ОДИК, ДШ и ФШ

№ состава	ОК, см	В/Ц	Плотность бетонной смеси, кг/м ³	Воздухо-вовлечение, %	Водоот-деление, %	Прочность бетона на сжатие, МПа			
						после ТВО	в возрасте, сут		
							1	7	28
M100 (B7,5)									
1	21,0	1,11	2250	7,1	0,4	6,0	2,4	6,8	10,5
2	19,0	1,0	2270	7,0	3,0	5,0	2,0	5,9	8,9
3	19,2	1,0	2295	7,0	3,1	5,4	2,1	6,2	9,8
4	19,4	1,0	2290	7,1	3,2	5,3	1,9	6,0	9,7
M200 (B15)									
5	21,0	0,68	2300	5,7	0,1	14,0	4,8	18,8	22,4
6	19,0	0,52	2350	6,0	0,5	13,6	5,9	20,0	24,1
7	19,3	0,54	2355	6,1	0,6	13,9	6,2	20,5	24,3
8	19,2	0,53	2353	6,0	0,7	13,5	6,0	20,4	24,2
M300 (B22,5)									
9	22,5	0,64	2310	5,5	нет	17,4	7,1	21,5	30,5
10	21,0	0,46	2360	5,0	нет	19,2	11,4	23,9	32,4
11	21,2	0,48	2380	5,2	нет	19,4	11,6	24,5	32,8
12	21,0	0,45	2376	5,1	нет	19,6	11,3	24,1	32,6
M550 (B40)									
13	20,0	0,44	2440	3,7	нет	33,6	21,6	42,8	53,7
14	25,0	0,32	2500	3,0	нет	37,6	28,0	48,0	56,8
15	25,3	0,35	2510	3,4	нет	37,9	28,3	48,2	57,0
16	25,1	0,33	2530	3,1	нет	37,5	28,1	48,0	

Важной характеристикой бетонной смеси является сохраняемость подвижности. В связи с этим проведена оценка этого показателя на примере тяжелого бетона марки (класса) по прочности M300 (B22,5). Результаты испытаний приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1 - сохраняемость бетонной смеси как на ПЦ, так и на МКТМЦ практически не отличается.

Таким образом, разработаны составы тяжелых бетонов на основе МКТМЦ из техногенных отходов промышленности марок (классов) M100 (B7,5); M200 (B15); M300 (22,5); M550 (B40) соответствующие

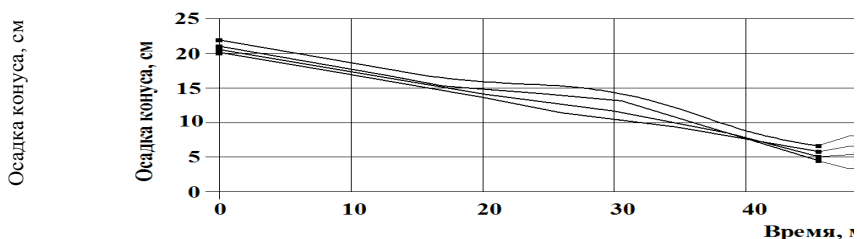
требованиями ГОСТ 10181-2000, а также изучены прочностные свойства после тепловлажностной обработки и естественного твердения и подвижность бетонной смеси.

Таблица 3 – Состав тяжелых бетонов, приготовленного на основе МКТМЦ-30 ОДИК, ДШ и ФШ

№ состава	Вид цемента	Расход материалов				кг/м ³ (% от массы цемента)
		кг/м ³				
		цемент	песок	крупный заполнитель	вода	
М100 (В7,5)						
1	МКТМЦ -30 «ОДИК»	280	970	1030	126	1,0
2	МКТМЦ -30 «ДШ»				129	
3	МКТМЦ -30 «ФШ»				127	

Таблица 4 – Результаты испытаний состава тяжелого бетона на МКТМЦ-30 ОДИК, ДШ и ФШ

№ состава	ОК, см	В/Ц	Плотность бетонной смеси, кг/м ³	Воздуховление, %	Водоотделение, %	Прочность бетона на сжатие, МПа			
						после ТВО	в возрасте, сут		
							1	7	28
М100 (В7,5)									
1	20,0	0,45	2320	5,5	0,1	8,9	3,6	7,0	11,9
2	20,1	0,48	2325	5,7	0,1	9,0	3,8	7,2	12,0
3	20,0	0,46	2322	5,4	0,1	8,8	3,4	7,1	11,8



1-песок 500ДО; 2- МКТМЦ -50 из ОДИК; 3- МКТМЦ -50 из ДШ;
4- МКТМЦ-50 из ФШ

Рисунок 1 – Сохраняемость подвижности бетонной смеси цементов

Список литературы:

1. Клевцов В.А., Шприц Е.С. Использование бетона на ВНВ при изготовлении типовых конструкций // Бетон и железобетон.1992. №11. С. 2-4.
2. Гаусман Э.Сверхпрочные декоративные бетоны на ВНВ – цементах.[Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://zikam.ru/state/AC:-1.1601032525>
3. Рояк С.М., Перминова Ю.Н., Бандура В.Т, Севостьянова Л.И. Особенности процессов гидратации и твердения безгипсовых портландцементных композиций с низкой водопотребностью // Цемент.1981.№11. С. 6-7.
4. Портландцементные композиции с низкой водопотребностью для пропариваемых бетонов// Цемент.1980. №4. С. 2-4.
5. Крохин А.М. Физико- технические свойства и технология ячеистобетонных изделий на основе ВНВ и ТМВ// Бетон и железобетон.1993. №12. С. 7-8.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ КАЛИЙ-НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА И ЛАТЕКСА

**Сахнова Л.Ю., аспирант,
Воронцова О.А., канд. хим. наук**

*Белгородский государственный национальный исследовательский
университет (НИУ БелГУ)*

Первые данные о покрытиях на основе жидкого стекла относятся к началу XIX века. К настоящему времени в научно-технической литературе имеются многочисленные публикации о силикатных покрытиях по минеральным подложкам, стали и дереву, однако, несмотря на большое количество запатентованных составов, в периодической литературе практически отсутствуют публикации о взаимосвязи «состав покрытия – свойства». Сотрудниками НИУ БелГУ проведены исследования влияния состава композиции на основе калиевого жидкого стекла защитно-декоративного назначения на адгезионные свойства покрытий к стали [1,2]; на бактерицидные свойства покрытий [3], а также были исследованы пожаро- и взрывобезопасность данных составов [4].

В нашей стране самым распространенным по производству и применению является натриевое жидкое стекло, в меньших масштабах производится калиевое жидкое стекло, его себестоимость в 3-4 раза больше, по сравнению с натриевым. Однако, при использовании покрытий на основе натриевого жидкого стекла отмечено высаливание [5]. Введение в состав пленкообразователя силиката натрия сможет значительно снизить себестоимость композиции защитно-декоративного назначения на основе жидкого стекла.

Целью нашей работы является исследование влияния добавки силиката натрия на коллоидно-химические свойства пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла с добавлением водной дисперсии стирол-акрилового полимера (НОВОПОЛ 110, ООО «Группа «ХОМА»). Данная дисперсия рекомендована для производства универсального связующего для ЛКМ строительного назначения, в которых требуется повышенная водостойкость и стойкость к щелочам [6]. В качестве минеральной подложки в данной работе была использована керамическая плитка.

Из сухого силиката натрия (МОНАСИЛ) и силиката калия (МОНАСИЛ К, ООО «ЭКОХИМ СПБ») были приготовлены 25масс%

водные растворы калиевого и калий-натриевого жидкого стекла с содержанием 5масс.%, 10масс.% и 20масс.% натриевого стекла.

Были экспериментально измерены краевой угол смачивания (рис.1), методом растекающейся капли; а также поверхностное натяжение (рис.2) сталагмометрическим методом. Из полученных данных были рассчитаны такие коллоидно-химические параметры как работа адгезии (рис.3), работа когезии, работа смачивания и коэффициенты смачивания и растекания.

На рисунке 1 представлены графики зависимости косинуса краевого угла смачивания для композиции жидкое стекло – латекс (НОВОПОЛ 110) от массовой доли жидкого стекла на керамической подложке. Композиция на основе калиевого жидкого стекла имеет маркировку «0%Na», маркировка «5%Na», «10%Na», и «20%Na» означают, что в составе композиций пленкообразователя присутствует калий-натриевое жидкое стекло соответствующего состава.

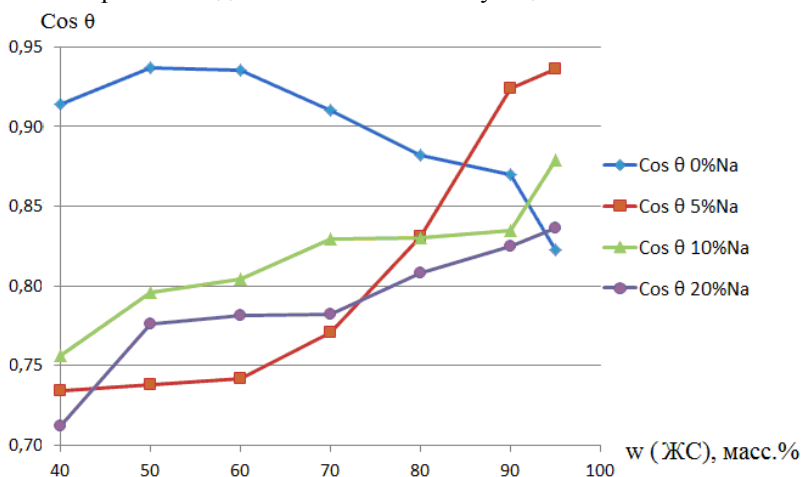


Рисунок 1 – Зависимость косинуса краевого угла смачивания для композиции жидкое стекло – латекс

Поскольку с увеличением косинуса краевого угла смачивания угол смачивания увеличивается, то добавка натриевого жидкого стекла способствует уменьшению угла смачивания, а, следовательно, капля лучше растекается по минеральной подложке.

Как видно из графика (рис 2), композиция на основе калиевого жидкого стекла обладает более низким поверхностным натяжением, по

сравнению с композицией на основе калий-натриевого стекла, то есть лучше смачивает минеральную подложку.

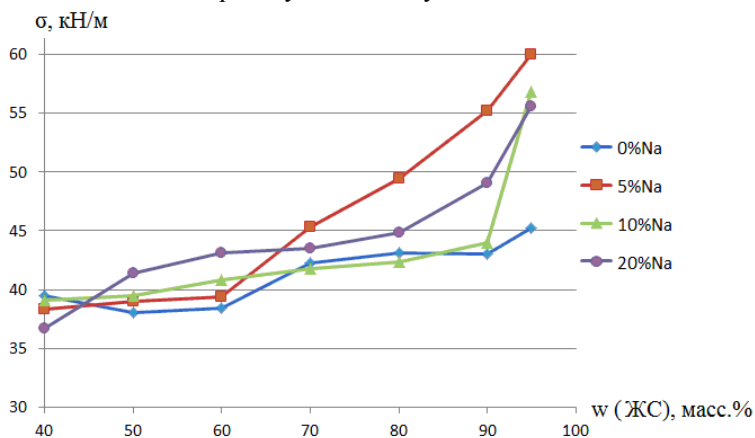


Рисунок 2 – Зависимость поверхностного натяжения композиции жидкое стекло – латекс (НОВОПОЛ 110) от массовой доли жидкого стекла (для калийного и калий-натриевого ЖС)

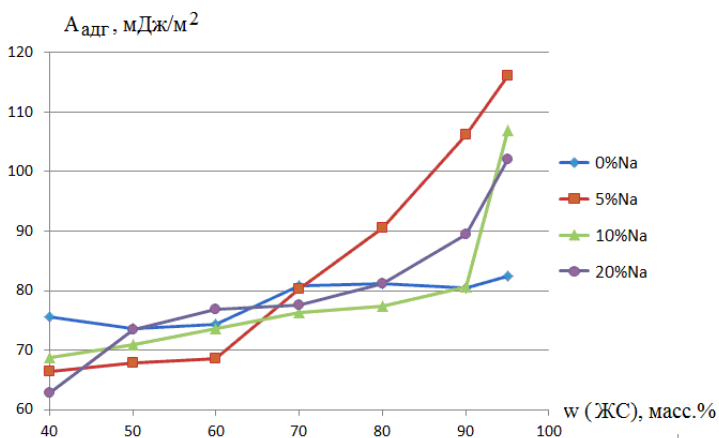


Рисунок 3 – Зависимость удельной работы адгезии пленкообразователя на основе жидкого стекла и латекса от массовой доли жидкого стекла (для калийного и калий-натриевого ЖС)

Добавка силиката натрия повышает работу адгезии, а следовательно и прочность покрытия, особенно эта тенденция заметна для составов, содержащих более 80масс% жидкого стекла.

Неожиданным является тот факт, что резкий скачок значений и на поверхностного натяжения, и косинуса краевого угла смачивания вносит небольшая добавка натриевого жидкого стекла (5масс%) в композицию пленкообразователя на основе калийного ЖС и органической дисперсии.

Оптимальным составом композиции пленкообразователя является: 10-20масс.% водной дисперсии стирол-акрилового полимера, 7-12масс.% натриевого жидкого стекла и 70-80масс.% калиевого жидкого стекла.

Список литературы:

1. Богданов В.Н., Воронцова О.А., Везенцев А.И. Коллоидно-химические свойства неотвержденной композиции защитно-декоративного покрытия // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 1-2. С. 70-73.
2. Богданов В.Н., Перистый В.А., Везенцев А.И., Корниенко И.Д., Перистая Л.Ф., Воронцова О.А., Козырева Ю.Н. Повышение прочности и влагостойкости силикатных защитных покрытий по металлу // Химическая промышленность сегодня. 2013. №6. С.7-11.
3. Богданов В.Н., Буханов В.Д., Везенцев А.И., Воронцова О.А. Бактерицидное действие экспериментального композиционного материала защитно-декоративного назначения // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34. № 5. С. 100-105.
4. Богданов В.Н., Сахнова Л.Ю., Воронцова О.А. Разработка пожаровзрывобезопасного защитно-декоративного покрытия // Materialy X Mezinardni vedecko-prakticka konference «Moderni vumozenosti vedy – 2014», Чехия, Прага, 27января – 05 февраля 2014.
5. Агафонов Г.И., Одляницкая В.С., Ицко Э.Ф., Калаус Э.Э. и др. Неорганические покрытия на основе растворов силикатов щелочных металлов // Лакокрасочные материалы и их применение. 1985. №4. С. 44-48.
6. Сайт компании-производителя дисперсии НОВОПОЛ — ООО «Группа «Хома»; <http://www.homa.ru/products/novopol-110>.

ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ СИСТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ МИКРОКЛИМАТА НА ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Семейкин А.Ю., канд. техн. наук, доц.,

Гузеева О.Н., аспирант

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

Проблема экономного использования энергетических и топливных ресурсов в строительстве в настоящее время решается путем использования конструкционных материалов с низкими коэффициентами теплопередачи (эффективные теплоизоляционные и стеновые материалы) и внедрения энергосберегающих систем отопления.

Отопление промышленных и жилых зданий в России и за рубежом осуществляется комбинированием тепловых и электроотопительных приборов небольшой мощности, а также только электронагревательными приборами и устройствами. Все более широкое применение находят электрические котлы, радиаторы, конвекторы, теплоаккумуляционные системы. Анализ литературных данных показывает, что наиболее экономичными являются системы электрического отопления (лучисто-панельное отопление) [1].

Лучистое отопление представляет собой один из совершенных способов обогрева помещений зданий различного назначения. Температура воздуха в помещениях с лучистым отоплением может быть ниже, чем при конвективном отоплении. Человек отдает окружающей среде теплоту, вырабатываемую в ходе физиологического процесса, главным образом путем лучистого теплообмена и конвекции. Одним из способов теплоотдачи является передача тепла с помощью инфракрасного излучения и составляет в комфортных метеоусловиях 44 – 59% общей теплоотдачи. Тело человека излучает в диапазоне длин волн от 5 до 25 мкм с максимумом энергии на длине волны 9,4 мкм. Таким образом, наиболее эффективным является отопление производственных и жилых помещений с помощью низкотемпературных электрических нагревательных систем различного типа дающих инфракрасное излучение в длинноволновой области [2].

Лучистая передача энергии при прочих равных условиях более эффективна, чем конвективная, поскольку при лучистом отоплении

энергия беспрепятственно переноситься на большие расстояния в объеме помещения, поэтому отопительные приборы можно располагать под потолком, в конструкции ограждений и т.д.

Сопоставление экономичности отопления на жидком топливе и электроотопления показало, что если поддерживать одинаковую температуру в помещениях с различными системами отопления, то расход энергии при электроотоплении почти вдвое меньше, чем при центральном водяном отоплении с котлами на жидком топливе [3].

Для наиболее полного использования возможностей систем электрического отопления, а также для снижения материальных затрат на их устройство и эксплуатацию необходима разработка материалов для изготовления нагревательных элементов. Поэтому актуальным направлением является разработка технологии электропроводящих композиционных материалов с заданными функциональными свойствами для создания и внедрения энергосберегающих систем инфракрасного отопления и обеспечения безопасных и комфортных условий жизнедеятельности человека [4].

В качестве основы для создания модифицированных электропроводящих композиционных материалов могут быть использованы металлы, углеродные материалы, оксиды, обладающие полупроводниковыми свойствами, а также различные виды связок (силикатные, цементные, полимерные). Перспективными для промышленного производства являются композиционные материалы на основе различных форм технического углерода и портландцемента.

В работе предлагается электропроводящий материал на основе цементного связующего и углеродного наполнителя (графита) для нагревательных элементов в строительных конструкциях, основными достоинствами которого являются низкая стоимость и стабильность при эксплуатации.

Электропроводящие композиционные материалы на основе различных форм углерода и минеральных вяжущих являются разновидностью структурированных дисперсных систем, характеризующихся тем, что частицы, образующие названные системы, связаны между собой силами межмолекулярного или механического сцепления и составляют единый каркас, пронизывающий весь объем. В затвердевшем электропроводном бетоне выделяют два типа структур – коагуляционную, образованную тонкодисперсным углеродом, и кристаллизационную, возникшую в результате твердения смеси вяжущего, воды и наполнителя.

Регулирование электрофизических и прочностных свойств электропроводных композитов осуществляется путем управления структурообразованием в углеродносилкатной системе с помощью эффективных пластифицирующих добавок – эфиров поликарбоксилатов. При введении суперпластификаторов наблюдается высокая степень обратимого разрушения коагуляционных структур в формовочной смеси, вследствие чего происходит снижение величин ее реологических параметров (предельного напряжения сдвига и пластической вязкости). Снижение эффективной пластической вязкости цементно-углеродных паст с добавками пластификаторов дает возможность уменьшить водокомпозиционное отношение на 20 – 30%. Таким образом, решается проблема снижения водосодержания формовочной смеси и получения электропроводящего композиционного материала с повышенной плотностью, прочностью, низкой пористостью, стабильными электрическими характеристиками.

На основе проведенных исследований разработаны низкотемпературные композиционные электронагревательные элементы (НТКЭ) для создания систем лучистого отопления в помещениях бытового и сельскохозяйственного назначения (табл. 1).

Таблица 1 – Технические характеристики НТКЭ

Параметр	Значение
Рабочее напряжение, В	24 – 36
Температура нагрева, К	303 – 313
Удельная мощность, кВт	0,012 – 0,05
Удельное сопротивление тепловыделяющего слоя, Ом·м	15–25
Удельное сопротивление изоляционного слоя, МОм	5 –10

Системы лучистого обогрева зданий и сооружений на основе низкотемпературных композиционных электрообогревателей имеют ряд преимуществ:

- высокий коэффициент полезного действия, вследствие отсутствия потерь конвекционных потоков;
- отсутствие необходимости применения промежуточного теплоносителя;
- высокий уровень электробезопасности;
- равномерное распределение тепла без принудительного движения воздуха, поднимающего пыль;

– снижение затрат: по сравнению с традиционными системами отопления, экономия составляет от 40 до 70%.

Список литературы:

1. Горелов В.П. Низкотемпературные нагреватели из композиционных материалов в промышленности и быту. М.: Энергоатомиздат, 1995. 208с.
2. Мачкаши А. Лучистое отопление / А. Мачкаши, Л. Банхиди; пер. с венг. В.М. Беляева; под ред. В.Н. Богословского, Л.М. Махова. М.: Стройиздат, 1985. 464 с.
3. Сканави А.Н., Махов Л.М. Отопление: учеб.для вузов. М.: Изд-во АСВ, 2002. 576 с.
4. Лопанов А.Н., Семейкин А.Ю. Энергосберегающая система регулирования параметров микроклимата на основе низкотемпературных композиционных нагревателей // Строительство-2009: материалы международной научно-практической конференции. Ростов н/Д: Рост.гос. строит. ун-т, 2009. С. 200-202.
5. Семейкин А.Ю., Фанина Е.А. Температурные закономерности электрической проводимости гетерогенных систем на основе дисперсий графита // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2008. №3. С. 15-17.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ И ПОРИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

**Суворова О.В., канд. техн. наук,
Манакова Н.К., канд. техн. наук,
Мотина А.В.**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра
Российской академии наук*

Композиты – многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, углеродной, керамической или др. основы (матрицы), армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и др. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств. Наряду с преимуществами большинство классов композиционных материалы не лишены недостатков, к которым можно отнести высокую стоимость, анизотропию свойств, повышенную наукоёмкость производства, необходимость специального дорогостоящего оборудования и сырья, а следовательно, развитого промышленного производства и научной базы. Наличие границ раздела между армирующими элементами и матрицей существенно повышает трещиностойкость материала, и в композитах, в отличие от металлов, повышение статической прочности приводит не к снижению, а, как правило, к повышению характеристик вязкости разрушения [1].

При изготовлении керамических композиционных материалов обычно применяют горячее прессование, прессование с последующим спеканием, шликерное литье. Композиционные материалы с неметаллической матрицей нашли широкое применение. В качестве неметаллических матриц используют полимерные, углеродные и керамические материалы.

В данной работе изучена возможность получения композиционных материалов на основе керамической волластонитсодержащей матрицы и пористых наполнителей. В качестве наполнителей использованы гранулированный пеносиликат, полученный на основе аморфного микрокремнезема, продукта кислотной переработке нефелинового

концентрата, и гранулированный материал из отсевов дробления глинистых сланцев [2].

Исследования по получению композиционных материалов проводили с керамической массой состава мас. %: микрокремнезем – 40, апатито-нефелиновые хвосты (АНХ) – 30, карбонатитовые хвосты (КХ) – 30. В качестве наполнителя использовали: ранее полученные вспученные сланцы полуострова Рыбачий фракции 0-5 мм и вспученные гранулы на основе микрокремнезема двух фракций: 0-1 и 1-5 мм. Количество гранул составляло 15, 20, 25 мас. % от состава керамической массы. Готовили образцы-цилиндры диаметром и высотой 22 мм, плиточки 50x50x(6.5-7.5)мм, а для определения коэффициента теплопроводности – изделия диаметром 100 мм и высотой 17-19 мм. При изготовлении керамических композиционных материалов применяли прессование при удельном давлении 5-15 МПа с последующим спеканием при температуре 1000-1150°C. С целью улучшения сцепления гранул с керамической матрицей и спекаемости материала использовали отходы медно-никелевых руд и каолиновую глину.

Известно, что введение волластонита в керамические массы обеспечивает сокращение продолжительности обжига, снижение его температуры и усадки изделий, упрочнение материалов и т.д. Игольчатая форма кристаллов волластонита определяет его применение в качестве армирующего наполнителя при получении композиционных материалов с различными матрицами. На стадиях формования и сушки волластонит играет роль наполнителя, улучшая формовочные и сушильные свойства, а при высокотемпературном обжиге участвует в жидкофазном спекании как плавень (при температурах выше 1000°C), одновременно при низкой активности матрицы повышает стойкость к деформации в процессе обжига. Определенное влияние на армирующее действие волластонита оказывает его взаимодействие с матрицей. Чрезмерное усиление прочности его связи с матрицей уменьшает армирующее действие [1,3].

Для получения волластонитсодержащей керамической матрицы был использован кремнеземсодержащий продукт с опытной установки «Глинозем», действующей на ОАО «Апатит». Продукт представляет собой тонкодисперсный порошок светло-серого цвета с содержанием SiO₂ до 93 мас. %. Удельная поверхность материала составляет 23676 см²/г, насыпная плотность – 287 кг/м³. Отсутствие рефлексов и широко развитое гало на дифрактограмме исследованной пробы свидетельствует о бее рентгеноаморфности. В качестве

кальцийсодержащего компонента для получения в керамической массе волластонита, а также для интенсификации процесса жидкофазного спекания использовались карбонатиты Ковдорского ГОКа с содержанием CaO в составе 50,9 мас.%, а с целью удешевления конечного продукта – хвосты обогащения апатито-магнетитовых руд рудника «Железный» (г. Ковдор) с содержанием CaO в составе 20,7 мас.%. Для улучшения спекания масс применялись отходы обогащения апатито-нефелиновых руд состава, мас. %: SiO₂ 35,10-35,98, TiO₂ 4,43-4,98, (Fe₂O₃+FeO) 7,00-12,22, Al₂O₃ 16,45-16,61, CaO 8,92-9,13, MgO 1,07-1,25, P₂O₅ 4,05-4,11, Na₂O 9,13-10,77, K₂O 4,59-5,05.

Рентгенографические исследования обожженных материалов выявили наличие волластонита, псевдоволластонита и кристобалита (рис.1). Причем с увеличением температуры наблюдается снижение интенсивности рефлексов кристобалита и увеличение доли волластонита, что является одним из объяснений увеличения прочностных характеристик материала.

Микрографические исследования образцов, обожженных при температуре 1150 °С, показали также образование волластонита, который кристаллизуется в виде призм, пластинок и игольчатых образований, характерных для данного минерала (рис. 2).

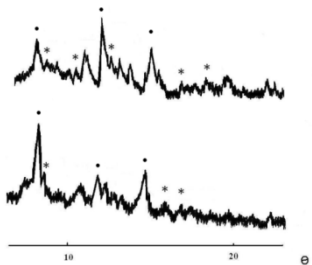


Рисунок 1 – Дифрактограммы обожженных материалов при температуре 1100 °С (а) и 1150 °С (б).
* – волластонит, • – кристобалит

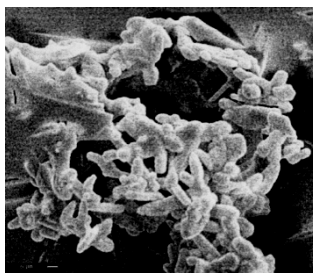


Рисунок 2 – Микроморфология скола керамики

Зернистый пористый материал на основе микрокремнезема получали методом приготовления жидкостекольной композиции, гранулирования и последующей термообработки гранул при температуре 350-450 °С. Пористый наполнитель из песчаной фракции

сланцев получали по пеностекольной технологии с введением в шихту газообразователя и термообработкой при 1020-1160°С.

Полученный композиционный материал был подвергнут испытаниям по стандартным методикам. Анализ полученных результатов показывает, что увеличение количества пористого наполнителя в составе композита приводит к снижению его прочностных характеристик, а уменьшение крупности гранул, наоборот, увеличивает этот показатель. Более высокую прочность имеют образцы композитов с наполнителем из пористого зернистого материала, полученного на основе микрокремнезема, вероятно, из-за лучшего сцепления гранул и керамической массы. Зерна из сланцев имеют оплавленную поверхность. Исследования показали, что добавление глины совместно с глиноподобными медно-никелевыми хвостами в сумме до 35% дает наибольшее значение прочности композита.

В таблицах 1, 2 представлены состав и технические характеристики композитов на основе керамической матрицы с добавлением каолиновой глины, отходов медно-никелевых руд (МНХ) и пористого наполнителя из вспученных сланцев фракции 1-5 мм.

Таблица 1 – Состав композиционного материала

№	Содержание компонентов, мас. %				
	Микрокремнезем	МНХ	АНХ	Каолин	Наполнитель
1	42.5	-	42.5	15	15
2	42.5	-	42.5	15	30
3	42.5	-	42.5	15	40
4	42.5	7.5	42.5	7.5	15
5	42.5	7.5	42.5	7.5	30
6	42.5	7.5	42.5	7.5	40
7	32.5	20	32.5	15	20
8	32.5	20	32.5	15	30
9	32.5	20	32.5	15	40
10	22.5	15	22.5	-	40
11	22.5	10.5	22.5	4.5	40
12	22.5	7.5	22.5	7.5	40
13	22.5	-	22.5	15.0	40

Таблица 2 – Технические характеристики композиционного материала, обожженного при температуре 1150°C

№	Средняя плотность, г/см ³	Усадка, %	Предел прочности, МПа		Водопоглощение, %
			при сжатии	при изгибе	
1	1.51	10.1	30	12.1	11.20
2	1.51	10.8	30	11.6	11.37
3	1.49	9.2	25	9.8	11.56
4	1.68	7.0	28	12.1	12.80
5	1.58	7.4	22	7.9	13.20
6	1.56	7.0	20	7.9	13.90
7	1.90	10.1	50	19.6	-
8	1.90	9.7	50	16.1	-
9	1.18	9.3	45	9.3	-
10	1.58	6.1	3.8	0.7	10.8
11	1.56	6.2	13.6	7.2	11.0
12	1.68	6.3	20.5	7.9	11.22
13	1.60	6.4	30	9.8	11.56

Список литературы:

1. Никонова Н.С. и [др.]. Волластонит в силикатных матрицах // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 38-42.
2. Суворова О.В., Манакова Н.К. Утилизация горнопромышленных отходов Кольского полуострова с получением гранулированного пористого материала // Экология промышленного производства. 2014. Вып. 1. С. 2-5.
3. Адылов Г.Т. и [др.]. Волластонит Койташского месторождения в производстве керамики и огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. № 11. С. 41-43.

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ В ТЕХНОЛОГИИ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

**Сыса О.К., канд. техн. наук, доцент,
Трепалина Ю.Н., канд. техн. наук, вед. инженер,
Чепурных А.А., студент**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г.Шухова*

В настоящее время наблюдается значительный рост производства санитарно-технических изделий. В связи с этим актуальной проблемой становится изучение отечественных сырьевых материалов и создание на их основе масс, которые обеспечивали бы высокоэффективное производство [1,2].

Традиционно на керамическом производстве используется целый ряд технологических операций, позволяющих в определенной степени модифицировать структуру глинистого сырья, в частности, естественная обработка, мокрый помол, пароувлажнение и т.д. Одним из наиболее эффективных приемов высокоинтенсивного воздействия может стать гидротермальная модификация структуры пластичных материалов, обеспечивающая существенное изменение практически всех свойств глин [2].

Данная работа посвящена исследованию структуры и свойств исходных и обработанных в условиях повышенных температур и давлений глинистых материалов, а также многокомпонентных санитарно-керамических шликеров, на их основе. Изучены свойства шликеров ЗАО «Кировская керамика» с заменой каолина Глуховецкого месторождения (Украина, Винницкая обл.) на каолин «Журавлиный лог» (Россия, Челябинская обл.). Гидротермальная (автоклавная) обработка глин и каолинов с влажностью – 15% производилась при давлении пара 1,6 МПа и температуре 200⁰С в течение 1 часа.

Для проведения исследований были изготовлены индивидуальные глинистые шликеры на основе исходных и автоклавированных материалов, а также многокомпонентные шликеры содержащие данные глины и каолины.

Методом рентгенофазового анализа изучена структура и минералогический состав глинистого сырья, который представлен преимущественно минералами иллит, каолинит и кварц. При гидротермальной обработке каолинов наблюдалось изменение

характера рентгеновских дифракционных картин, смещение каолиновых пиков в сторону больших брегговских углов, а так же увеличение индексов кристалличности по Хинкли для каолинита (табл.1) и по Кюблеру для илллита (табл. 1.), что свидетельствует об упорядочении глинистых минералов.

Таблица 1–Индексы кристалличности

Глинистое сырье	Гидротермальная обработка	Индекс по Хинкли
Просьяновский	-	1,27
	+	1,62
Глуховецкий	-	1,07
	+	1,18
«Журавлиный Лог»	-	0,62
	+	0,69
		Индекс по Кюблеру
Новорайская	-	3,5
	+	3,9
Шулеповская	-	2,9
	+	3,0
Гранитик-Веско	-	1,8
	+	2,0

Из анализа микрофотографий структуры глинистых материалов, полученных с помощью растрового электронного микроскопа «Mira-3», следует, что гидротермальная обработка способствует изменению формы глинистых частиц с угловатой на более совершенную округлую; уменьшению расстояния между слоями глинистых частиц, что приводит к более плотной упаковке частиц при формировании отливки (рис.1).

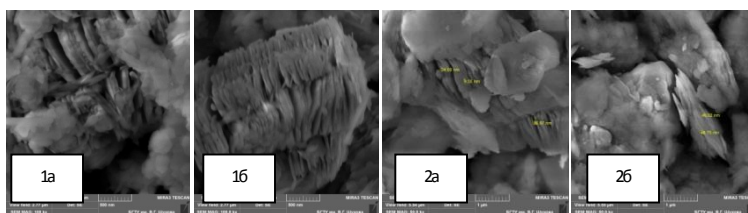


Рисунок 1 – Кристаллическая структура каолина Журавлиный Лог (1) и глины Гранитик-Веско (2): а - без обработки; б – после гидротермальной обработки

Изучены реологические характеристики шликеров с влажностью 60% из необработанного и автоклавированного глинистого сырья (рис. 2). Гидротермальная обработка сырья оказывает значительное влияние на структуру глинистых и каолиновых шликеров, способствует уменьшению вязкости и напряжения сдвига в 1.5-2 раза.

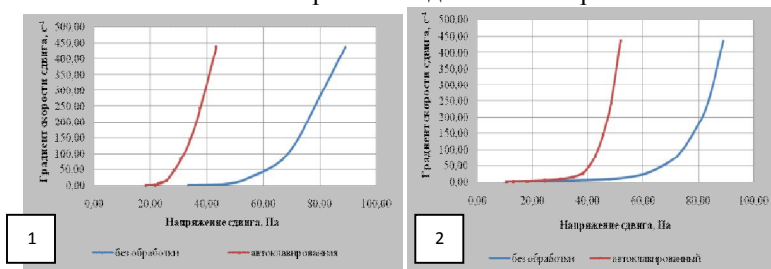


Рисунок 2 – Зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига для шликера на основе глины Гранитик-Веско (1) и каолина Журавлиный Лог (2)

Изучены свойства многокомпонентных литьевые шликеры с использованием исходного и гидротермально обработанного глинистого сырья на основе состава ЗАО «Кировская керамика», а также разработаны составы с использованием российского каолина «Журавлиный Лог» (табл. 2).

Таблица 2–Составы многокомпонентных шликеров

Индекс массы	Описание массы
1	заводской состав
2	заводской состав с гидротермально обработанным глинистым сырьем
3	состав с введением каолина Журавлины Лог
4	состав с введением каолина Журавлины Лог и гидротермально обработанным глинистым сырьем

В процессе экспериментальных исследований определялись влажность, плотность, время истечения на вискозиметре Энглера, коэффициент загустеваемости (K_3) многокомпонентных шликеров (табл.3).

Гидротермальная обработка глинистых материалов благоприятно влияет на реологические свойства многокомпонентных шликеров. У шликеров на основе автоклавно обработанного сырья снижаются условно-статический и условно-динамический пределы текучести и

коэффициенты загустеваемости. При замене Глуховецкого каолина на «Журавлиный Лог» также заметны улучшения в свойствах шликеров.

Таблица 3–Реологические характеристики многокомпонентных шликеров с влажностью 32%

Индекс массы	Время истечения, сек	K _{заг}	Скорость набора массы, см ² ·мин	Пределы текучести, Па	
				Условно-статический	Условно-динамический
1	20	1,20	0,22	1,5	2,0
			0,13		
			0,07		
2	24	1,08	0,27	1,0	0,76
			0,15		
			0,09		
3	40	1,12	0,22	2,0	1,25
			0,12		
			0,07		
4	43	1,07	0,23	2,0	2,0
			0,13		
			0,08		

Установлено так же, что автоклавирование глин способствует увеличению скорости набора массы при получении отливки. Вероятно, более упорядоченная, бездефектная структура глинистых материалов, имеет меньше активных центров, способных удерживать молекулы воды, что и приводит к ускорению процесса фильтрации межслоевой воды из шликерных масс. Кроме этого, использование автоклавной обработки дает возможность снизить количество вводимых разжижителей в 1.5-2 раза с. 0,59%. для заводского состава №1 до 0,35%. у состава №2. Для составов с Журавлиным Логом №3 и №4 количество вводимого разжижителя составило 0,71 и 0,53%, соответственно.

Определены физико-механических свойств образцов керамики из изученных масс после обжига при температуре 1180°C (табл. 4).

Гидротермальная обработка приводит к увеличению плотности отливки и полуфабриката. Обожженные образцы на основе модифицированных компонентов имеют повышенные физико-механические характеристики. Прочность увеличивается на 30-50%.

Таблица 4–Физико-механические свойства образцов санитарной керамики

Свойства	№ состава			
	1	2	3	4
Плотность отливки, г/см ³	1,93	1,94	1,96	1,97
Плотность сухого образца, г/см ³	1,67	1,69	1,71	1,73
Плотность обожженного образца, г/см ³	1,73	1,80	1,79	1,89
Коэффициент чувствительности к сушке	0,19	0,21	0,18	0,25
Воздушная усадка, %	1,9	2,5	2,3	2,0
Огневая усадка, %	8,7	10,3	6,1	4,7
Полная усадка, %	12,5	10,6	8,7	6,7
Прочность при сжатии, МПа	16	34	28	38
Водопоглощение, %	5,84	4,08	5,02	2,73
Пористость, %	11,9	8,9	9,5	4,9

Причем, образцы на основе автоклавированных компонентов с использованием каолина «Журавлиный Лог» (состав №4) обладают самыми высокими прочностными характеристиками (38,52 МПа) и низким водопоглощением.

Таким образом, для производства санитарных керамических изделий на ЗАО «Кировская керамика» может быть рекомендовано использование каолина «Журавлиный Лог» вместо Глуховецкого.

Список литературы:

1. Михалев В.В., Власов А.С. Каолины для производства санитарно-технических изделий//Стекло и керамика. 2006.№9.С. 17.
2. 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.№.С.150-154.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЛИН САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

**Трепалина Ю.Н., канд. техн. наук,
Сыса О.К., канд.техн. наук, доц.,
Варенникова Т.А., вед. инженер**

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

Производство строительных материалов – одна из самых материалоемких отраслей, в связи с этим применение отходов производства при изготовлении керамических материалов производства имеет особую актуальность.

Качественный и количественный состав месторождения выясняется в результате разведки месторождения, то есть, какие суглинки пылеватые, глины легкоплавкие, глины тугоплавкие и т.д. содержатся в месторождении. Лучшими глинами для производства кирпича считаются те глины, которые не требуют добавок. Постоянный или средний состав глины необходим для подбора постоянных режимов сушки и обжига. Нельзя получить высококачественный кирпич, если состав глины постоянно меняется, поскольку для каждого состава нужен свой режим сушки и обжига [1].

Для производства кирпича часто используется глина непригодная для других керамических изделий. До принятия решения о постройке завода на основе месторождения проводятся промышленные испытания пригодности глины для производства кирпича и подбора технологии для переработки.

Введение добавок преследует цель регулирования пластичности, связности, усадки (при сушке и обжиге) исходной пластичной глины. Это достигается введением более тощей глины или добавок – песка, молотого кирпичного боя (шамота) частично дегидратированной глины, золы каменно угольного топлива от ТЭЦ и ТЭС, молотых шлаков некоторых отходов химической промышленности (пиритных огарков), флотационных хвостов, боя стекла и т. д. В качестве пластификаторов используют лингосульфونات (ЛСТ). Они являются продуктом переработки древесины, содержат смесь натриевых солей лигносульфоновых кислот, обладают универсальными свойствами поверхностно-активных веществ, характеризующихся пластифицирующим и диспергирующим действием.

В связи с расширением сырьевой базы для производства керамического кирпича в Саратовской области проводились исследования глин Ивановского и Бутырского месторождений расположенных на разных берегах р. Волги. Исследования минералогического состава глин показали практически их идентичность (рис. 1). Глины в значительной степени запесочены, что характеризуется наличием на рентгенограммах отражений кварца с высокой интенсивностью. В качестве примеси образцы глин содержат полевой шпат представленный ортоклазом и анортитом. Таким образом, пробы можно отнести к полиминеральным, преимущественно каолиновым глинам с высоким содержанием кварца. Глинистое вещество образовано главным образом минералами *иллит (гидрослюда)*, *каолинит*.

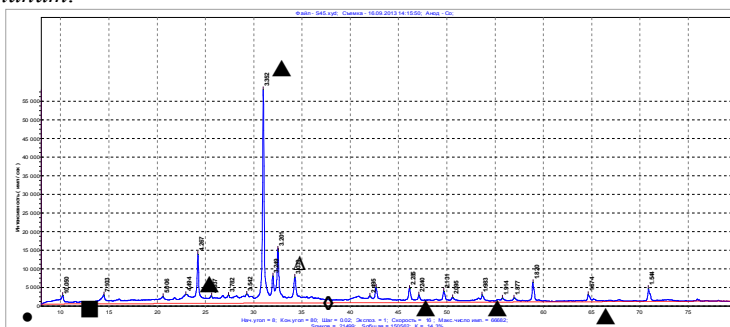


Рисунок 1 – Рентгенограмма глины. ■ – каолинит, ● – гидрослюда, ▲ – кварц, △ – полевые шпаты представлены ортоклазом и анортитом, ◇ – кальцит

Химический состав (табл. 1) проб определялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ThermoScientificARL 9900 WorkStation, методом рентгеновской флуоресценции (XRF); фазовый (минералогический) состав проб определялся методом рентгеновской дифракции (XRD).

Таблица 1 – Химические составы проб глинистого сырья

Наименование глина	Содержание оксидов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.	Σ
Ивановского месторождения	55,49	17,04	0,76	5,09	4,5	4,44	1,47	2,49	8,72	100,0
Бутырского месторождения	54,8	16,51	0,79	5,52	3,8	3,56	1,02	1,30	12,7	100,0

Количество воды, которое необходимо для придания керамической массе нормальной рабочей консистенции, однозначно позволяет определить рабочую формовочную влажность [2].

Оптимальная формовочная влажность обеспечивает бесперебойную работу формовочного агрегата и в значительной степени определяет качество кирпича-сырца. По числу пластичности глины Ивановского и Бутырского месторождения относятся к группе *среднепластичного* сырья, в соответствии с ГОСТ 9169 – 75 «Сырье глинистое для керамической промышленности».

Из глин были сформованы образцы 30х30х30 мм, для изучения физико-механических свойств. Сушка сырца при пластическом методе получения изделий является, как правило, "проблемным" местом при производстве керамического кирпича. Это связано с достаточно высокой рабочей формовочной влажностью масс. При удалении воды из сырца имеет место значительная воздушная усадка. Неравномерность последней по сечению полуфабриката приводит к возникновению усадочных напряжений и, как следствие, может происходить растрескивание сырца.

В настоящей работе сушильные свойства исследуемых составов оценивали по значениям коэффициента чувствительности к сушке ($K_{\text{ч}}$), величине воздушной усадки (таб. 2).

Линейную воздушную усадку глинистой массы определяли в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 19609.20-79.

Таблица 2–Сушильные свойства глин месторождений Саратовской области.

Наименование глина	Свойства после сушки		
	Линейная	Объемная	$K_{\text{ч}}$
Ивановского месторождения	7,2	18,4	0,9
Бутырского месторождения	9,4	26,0	1,01

По величине $K_{\text{ч}}$ данные глины относятся к среднечувствительным ($K_{\text{ч}} < 1,5$).

Образцы из чистой глины (без введения корректирующих добавок) подвергли термообработке при температурах 950 – 1050°С. Сравнительные характеристики физико-механических свойств образцов из глин Ивановского и Бутырского месторождения Саратовской области приведены на рис. 2.

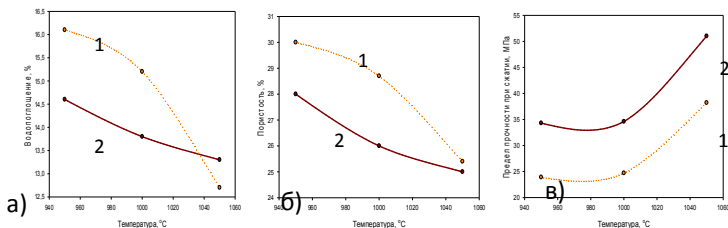


Рисунок 2 – Зависимость основных физико-механических свойств от температуры обработки: 1 – глина Ивановского месторождения; 2 – глина Бутырского месторождения

а) водопоглощение; б) пористость; в) прочность при сжатии

Анализ полученных данных показал, что глина Бутырского месторождения имеет более высокие прочностные показатели меньшую пористость и водопоглощение. Введение пластификатора ЛСТ позволило снизить формовочную влажность масс на 4%, линейную усадку на 2%, а объемную усадку на 5%. Физико-механические свойства термообработанных образцов незначительно улучшились.

При сушке на изделиях из чистой глины появились трещины, поэтому для повышения трещиностойкости было принято решение вводить отошающие добавки: кварцевый песок (5 – 10%) и древесные опилки (3 – 5%). Введение в массу 8% опилок резко снижает прочность керамического кирпича и готовое изделие не соответствует нормам ГОСТ 530 – 2012.

В глинах Ивановского месторождения наблюдается небольшое количество свободного кварца (до 3%). Его наличие влияет на массу как отошающий компонент, поэтому применяли в качестве отошающего – древесные опилки.

Проведенные испытания показали, что введение пластифицирующих добавок снижает прочность образцов, повышает их пористость и водопоглощение (табл. 3).

По результатам проведенных испытаний можно сделать вывод, что для повышения марки готовых изделий 150 из чистой глины, целесообразно поднять температуру обжига до 1050°C (прочность образцов составила 53 – 54,2 МПа, с учетом переводного коэффициента соответствует марке 150М).

При введении отошающих (кварцевый песок) снижается формовочная влажность с 18 до 15%, а также не значительно (на 10 –

15%) увеличивается прочность при сжатии. Рекомендуемое введение отощающих не должно превышать 10% от общей массы.

Таблица 3–Основные физико-механические свойства

Номер состава	Физико-механические свойства								
	Пористость, %			Водопоглощение, %			Предел прочности при сжатии, МПа		
Температура обработки, °С	950	1000	1050	950	100	105	950	100	105
Ивановская глина	29,98	28,7	25,44	16,1	15,2	12,7	23,9	24,7	38,2
Ивановская глина + 3% опилок	37,8	37,4 4	32	23	22,9	18,1	18,6	20,9	26,6
Ивановская глина + 5% опилок	37,8	39,3	32,6	23,4	24,7	18,8	20,9	18,0	26,8
Бутырская глина	30,1	28,7	25,44	16,1	15,2	12,7	23,9	24,7	38,2
Бутырская глина + 3% опилок	37,8	37,4 4	32,2	23,4	22,6	18,2	18,5	20,8	26,7
Бутырская глина + 5% опилок	37,7	39,3	32,5	23,3	24,8	18,9	20,8	18,1	26,9
Бутырская глина + 5 % кв. песка	44,2	44,2	42,1	30,1	30,3	27,9	9,8	11,5	16,3
Бутырская глина + 10 % кв. песка	27,4	26,4	21,2	14,1	13,6	10,6	32,5	29,2	43,5

Приведенные испытания показали, что наиболее оптимальный состав из глин Ивановского месторождения является комплексная добавка отощающих и пластификатора в соотношении 3:0,5, имеющая при температуре обработки 1000⁰С, используемой на производстве, показания прочности 32 МПа и пористости 30%.

Для изменения свойства глины Бутырского месторождения были введены различные добавки, из которых выделился состав содержащий песка 10%, показания которых при термической обработке 1000⁰С, отличались высокими прочностными показателями 30МПа малой пористостью 15%

Из исследуемых глин при введении корректирующих добавок на производстве можно получить кирпич марки готовых изделий приблизительно М 125 – М 150.

Список литературы:

1. Иванюта Г.Н. Производство керамического кирпича– современная ситуация и перспективы // Строительные материалы. 2003. №4. С.14.
2. Сыса О.К., Морева И.Ю., Перетоккина Н.А., Иванов А.С., Бедина В.И., Трепалина Ю.Н., Гоголевская О.В Особенности гидротермальной и бактериальной обработки глинистого сырья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013.№6.С. 173–176.

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОРУНДОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ФОСФАТНЫХ СВЯЗКАХ

Трепалина Ю.Н., канд. техн. наук,
Шилова И.С., студент

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

Коррозия огнеупорных материалов в большей степени зависит от химической природы огнеупора и расплава, поверхностной энергии материалов и новообразовавшихся фаз, степени смачиваемости или краевого угла смачивания расплавом огнеупора.

Вязущие суспензии могут использоваться в качестве защитных покрытий на огнеупорах. Были проведены исследования отраженные в статье [1], которые показывают, что нанесение механохимических фосфатсодержащих вязущих суспензий в виде покрытий позволяет снизить разъедание огнеприпаса стекловаренных печей и сталеразливочных ковшей.

Механохимические фосфатсодержащие вязущие получали путем совместного помола компонентов в ортофосфорной кислоте плотностью 1140 кг/м³. Помол осуществлялся до получения частиц менее 60 мкм. Дисперсность вязущих характеризовалось остатком на сите 0063 (менее 60 мкм) – 0,5 ... 2%. Исследование реологических свойств показало, что суспензии имеют тиксотропные характер течения.

Корундовые огнеупорные материалы были представлены заводской массой ММК – 88 содержащей Р₂О₅ 2,5 – 3%, исследуемые материалы, полученные на основе корундовых суспензий, и сопоставляемые по составу с заводской массой. Образцы, сформованные статическим методом, имеют состав: электроплавленый корунд и глина в количестве присутствующем в заводском составе, корундовая суспензия в количестве 20%, до получения массы пригодной для полусухого прессования. Количество Р₂О₅ составило 0,7%. Масса, сформованная вибролитым методом, имеет состав: электроплавленый корунд, в количестве 65% и корундовая суспензия в количестве 35% до получения делатантной массы обладающей текучестью при вибровоздействии. Количество Р₂О₅ составило 1,2%. В таблице 1 приведен химический состав кварцевых огнеупорных бетонов. Из масс формовали кубики с длиной ребра 30 мм.

На рис. 1 приведены графики зависимости предела прочности при сжатии масс корундового состава. Заводские составы показали наибольшую прочность (до 45 МПа), по сравнению с

экспериментальными массами, прочность которых для статического формирования составила 55 МПа.

Таблица 1 – Химический состав корундовых бетонов

Наименование компонентов	Содержание оксидов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	P ₂ O ₅	п.п.п
ММК – 88	5,37	91,02	0,2	1,05	0,15	0,17	0,27	2,63	1,77
Корундовый бетон (статического формирования)	4,68	84,59	2,57	1,49	0,17	0,34	0,23	0,7	1,63

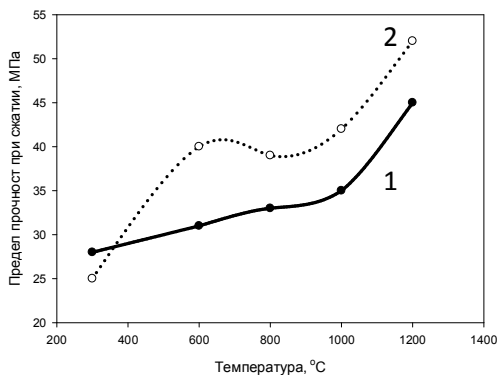


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при сжатии масс корундового состава от температуры обработки.

1 – ММК-88 (заводской состав)

2 – корунд + глина + корундовая суспензия

Пористость заводского состава равномерно снижается при увеличении температуры термообработки рис. 2, и составляет 20 – 18%. В экспериментальных составах, пористость у образцов статического формирования колеблется от 19 – 16%.

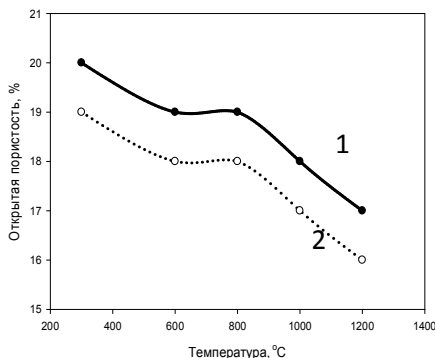


Рисунок 2 – Зависимость пористости масс корундового состава от температуры обжига

1 – ММК-88 (заводской состав)

2 – корунд + глина + корундовая суспензия

Исследуемые составы корундовых материалов с пониженным содержанием P_2O_5 , показали высокие характеристики.

Оценка коррозионной стойкости проводилась по значению краевого угла смачивания при температурах от $800^{\circ}C$ до $1400^{\circ}C$. После испытаний образцы распиливали по оси симметрии на алмазном станке и на половинках оценивали краевой угол смачивания при конечной температуре, а так же степень взаимодействия (пропитки) расплава с композитом.

Отформованные образцы твердели (сушились) при комнатной температуре в течение суток, затем их сушили при температуре $120^{\circ}C$ в течении 2 часов, далее термообработывали при $300^{\circ}C$ 1 час. На огнеупорные подложки (плитки $50 \times 50 \times 10$ мм) наносили защитное покрытие из механохимически активированного фосфатсодержащего вяжущего. Процесс нанесения заключался в том, что плитки окунали одной поверхностью в емкость с суспензией и затем высушивали при $100^{\circ}C$. Толщина защитного покрытия составляла около 0.5 мм. От краевого угла смачивания зависит пропитка огнеупора расплавом, чем он больше, тем больше и быстрее расплав будет проникать в капилляры огнеупора. Например, как только краевой угол достигает 90° , пропитки вообще быть не может. Общий вид образцов после воздействия капли расплава при температуре $1400^{\circ}C$, представлен на рис. 3.

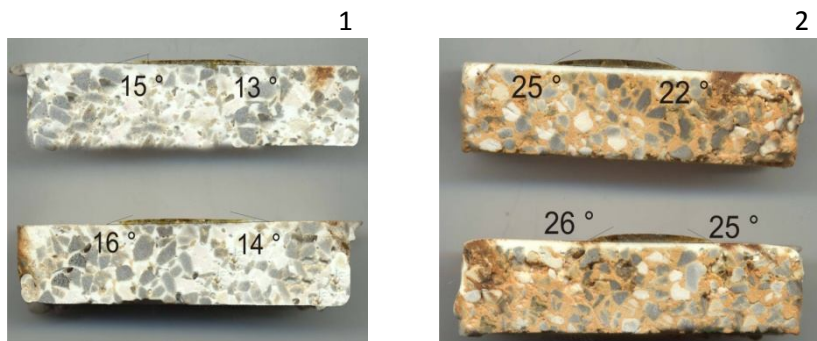
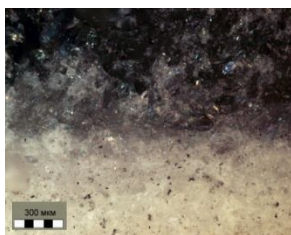


Рисунок 3 – Общий вид образцов после испытания при 1400°С со значениями краевого угла смачивания

- 1 – 3D композиционный материал основе алюмофосфатной связки
 2– 3D-композит на основе массы ММК-88 с алюмофосфатным покрытием

Плотность структуры материала опытных образцов повышается в результате синтеза в составе массы муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Применение в шихте компонентов отличающихся термическими коэффициентами термического расширения и различного зернового состава повышает термостойкость огнеупорных изделий. Глубина пропитки расплавом стекла у образцов без покрытий составляла 2,5 мм за одну плавку, а у опытных образцов – 0,5 мм. (рис.4)



Увеличение 1x100

Рисунок 4 – Глубина проникновения расплава стекла в бетонных массах

Выводы:

Применение защитных покрытий на основе тонкодисперсной корундовой суспензии повышает эксплуатационные характеристики бетонов на основе механохимических фосфатсодержащих вяжущих. Использование вяжущих суспензий в качестве защитных покрытий

наиболее выгодно подчеркивает положительные характеристики материалов, по сравнению с бетонными массами на их основе.

Проведенные исследования показали, что применение механохимических вяжущих, позволяет увеличить срок службы огнеупорных изделий в стекольной и металлургической промышленности. Использование защитного алюмофосфатного покрытия в случае использования его в металлургии при действии основных и высокоосновных шлаков позволяет перейти от практически полного смачивания поверхности огнеупора к углам смачивания на уровне 25 градусов. Это позволит резко повысить коррозионную стойкость материала, увеличивать срок эксплуатации изделий и межремонтный цикл металлургических агрегатов.

Список литературы:

1. Трепалина Ю.Н., Дороганов В.А., Евтушенко Е.И. Высокоглиноземистые композиционные бетоны и покрытия на основе модифицированных вяжущих суспензий на фосфатных связках // Новые огнеупоры. 2011. №8. С. 36–39.
2. Бельмаз Н.С., Бельмаз Д.Н. Керамическое вяжущее для огнеупорных бетонов на основе магниезальных тиксортонных масс // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2003. №5. С. 37–39.
3. Кашеев И.Д. Основы формирования защитных покрытий на огнеупорах // Огнеупоры. 1991. №3. С. 5–7.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНО-ОКРАШЕННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКОГО СЫРЬЯ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ

Турченко А.Е., канд. техн. наук, доц.

*Воронежский государственный архитектурно-строительный
университет*

Сегодня в производстве керамического кирпича широко применяют местное глинистое сырье, характеризующееся как пылеватое, чувствительное к сушке, легкоплавкое. Что не всегда позволяет производить керамические изделия с высокими качественными показателями [1].

При этом отмечается повышение потребительского интереса к керамическим изделиям широкой номенклатуры, как по цвету, так и по форме. Данный интерес нашел отклик в работах А.П. Зубехина и его учеников, Н.Г. Гурова, А.М. Салахова, Солопова С.П. и др., направленных на вовлечение местного глинистого сырья в производство объемно-окрашенного керамического кирпича.

При неизбежном изменении химического, минералогического и гранулометрического состава природного глинистого сырья необходима гибкая технология подготовки сырьевой шихты и варьирования ее составом, формовочными и обжиговыми свойствами.

Технология строительной керамики располагает широким набором технологических методов для достижения требуемых показателей качества керамических изделий, что обеспечивает их конкурентоспособность в сравнении с менее энергоемкими материалами. Разнообразить цветовой ассортимент и изменить физико-механические свойства продукции можно, применяя следующие технологические способы [2]:

- изменяя химический и минералогический состав шихты;
- применяя пигменты;
- изменяя максимальную температуру и время изотермической выдержки при обжиге;
- изменяя газовую среду в печи при обжиге.

На основании ранее выполненных исследований был сделан анализ влияния пигментов на декоративные и физико-механические свойства керамических изделий на основе глинистого сырья низкотемпературного спекания, представленный в таблице 1.

Для получения керамических материалов с оптимальной микроструктурой, обеспечивающей требуемые показатели физико-механических свойств, рекомендуется применение порошков с размером агрегатов менее 1-2 мкм [3]. В более тонкодисперсных порошках между частицами проявляется связанность.

Таблица 1 – Анализ влияния пигментов на декоративные и физико-механические свойства керамических изделий на основе глинистого сырья низкотемпературного спекания

Вид красящего оксида	Влияние на цвет черепа после обжига		Сырьевые материалы, содержащие красящий оксид	Влияние красящего оксида на физико-механические свойства
	в окислительной среде	в восстановительной среде		
CaO	осветление черепка до кремового	-	Мел, мергель, известняк	Снижает огнеупорность, снижает среднюю плотность, повышает пористость
Fe ₂ O ₃	Красный, интенсификация окраски	-	Железорудные отходы, пиритные огарки, сурик	Снижает огнеупорность, температуру обжига, повышает теплопроводность
FeO	-	Серый, черный	Железорудные отходы	Снижает огнеупорность, температуру обжига
TiO ₂	желтый	Серовато-синий	Белила	Повышает огнеупорность
MnO ₂	Темно-коричневый	-	Марганцевые руды	Снижает огнеупорность, температуру обжига
CrO ₂	Зеленый, темно-коричневый	-	Хромовые руды, гальванические шламы	Повышает химическую устойчивость

Развитая межфазная поверхность глинистых минералов в глиносодержащих дисперсных материалах определяет процесс формирования структуры керамических материалов. Для интенсификации процесса спекания и стабилизации процесса роста новообразований необходимо повысить площадь контактов частиц

твёрдой фазы шихты впри формовании сырца, обеспечит повышение физико-механических свойств сырца и обожженных изделий [4].

Цель данной работы – определение рационального содержания красящих пигментов в шихтовых составах на основе глинистого сырца Масловского месторождения Воронежской области для получения объемно-окрашенного кирпича.

Задачи:

1. Выполнить анализ влияния пигментов на формовочные свойства сырца физико-механические и декоративные свойства керамических облицовочных изделий.

2. Предложить шихтовые составы для получения объемно-окрашенного керамического кирпича с высокими физико-механическими показателями.

В представленных исследованиях использовалось глинистое сырье Масловского месторождения Воронежской области. Для получения более широкой цветовой гаммы образцов в качестве добавок к основному сырью использовались пиролюзитовая руда с содержанием основного вещества (MnO_2) 85,3% в различных процентных соотношениях, гематитовая железная руда с содержанием оксида железа (Fe_2O_3) 98% и мел воронежских карьеров с содержанием ($CaCO_3$) 95%.

Химический и гранулометрический состав глинистого сырца Масловского месторождения представлен в таблице 2 и 3.

Таблица 2 – Химический состав глинистого сырца Масловского месторождения Воронежской области

Содержание оксидов, масс. %							
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO	Na_2O+ K_2O	Fe_2O_3
52,0- 66	11,41- 14,7	4,9- 8,0	2,1- 3,8	-	-	3,8-4,3	4,0-4,95

Исследования проводились на образцах, изготовленных методом пластического формования ($Wф = 20...25\%$).

Глинистое сырье высушивалось при температуре 110°C, и измельчалось до прохождения через сито №063. Пигменты предварительно измельчался до прохождения через сито №063, смешивался с глинистым сырьем и полученная шихта затворялась водой до формовочной влажности.

Таблица 3 – Гранулометрический состав глинистого сырья Масловского месторождения Воронежской области

Тип глины	Гранулометрический состав, масс. %		
	Более 0,05 мм	0,05...0,005 мм	Менее 0,005 мм
Глина гидрослюдястая пылеватая	20	62,6	17,4

Из приготовленной шихты формовались образцы-кубы размером 5 x 5 x 5 см. Отформованные образцы высушивались при температуре 60°C, и обжигались при температуре 980 °C с выдержкой 1 час.

Результаты исследования влияния пигментов на формовочные свойства сырца и физико-механические характеристики, полученных керамических образцов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты исследования влияния пигментов на формовочные свойства сырца и физико-механические характеристики, полученных керамических образцов

Вид пигмента (по красящему оксиду)	Содержание пигмента, %	Формовочная влажность шихты, %	Открытая пористость, %	Предел прочности и при сжатии, МПа	Цвет черепка
Без пигмента	100 (глинистое сырье)	20	23,7	19	Темно-оранжевый
Fe ₂ O ₃	2	24	19,9	30,1	Красный
Fe ₂ O ₃	4	25,5	20,2	27,7	Темно-красный
Fe ₂ O ₃	6	25,7	15	26,5	
MnO ₂	2	22	27	23,2	Светло-коричневый
MnO ₂	4	22,9	26	25,7	
MnO ₂	6	24,8	24	22,3	коричневый
CaCO ₃	2	23	27,3	27,7	Оранжевый
CaCO ₃	4	25	27	24,4	Персиковый
CaCO ₃	6	27	25,6	19,5	Персиковый

В результате исследования установлено:

1) введение тонкодисперсных добавок мела, оксида марганца и оксида железа повышает формовочную влажность шихты;

2) примененные пигменты изменяют цвет черепка и повышают прочностные показатели керамических образцов, т.к. являются плавнями;

3) с позиции повышения физико-механических показателей керамических изделий, рациональным является, применение в составе шихты на основе глины Масловского месторождения пигмента на основе Fe_2O_3 в количестве 2 - 4%, что позволяет повышать марку до 200 - 250.

Рекомендуемый состав:

- глинистое Масловского месторождения Воронежской области - 96-98%;

- пигмент на основе Fe_2O_3 – 2-4%;

- формовочная влажность – 22 -24%.

Рекомендуемая максимальная температура обжига - 970–990°C.

Список литературы:

1. Гуров Н.Г., Котлярова Л.В., Иванов Н.Н. Расширение сырьевой базы для производства высококачественной стеновой керамики // Строительные материалы. 2007. №4. С. 62–64.
2. Гузман И.Я. Химическая технология керамики: Учебное пособие для вузов: под ред. проф. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с., ил. – Библиогр.: С. 487-488. – 1000 экз. - ISSN 5-94026-004-7
3. Бакунов В.С., Лукин Е.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Подготовка полуфабриката для спекания//Стекло и керамика. 2008. №6. С. 18-23.
4. Турчено А.Е., Сусольв А.А. Керамические объемно-окрашенные стеновые изделия из местного глинистого сырья воронежской области // Научный вестник Воронеж. гос. арх.-строит. ун-та. Строительство и архитектура. 2013. №2. С.64-66.

РЕШЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Худякова Т.М., д-р техн. наук, проф.,

Вернер В.Ф., д-р техн. наук, проф.,

Гаппарова К.М., докторант PhD,

Гаспарян Е.В., магистр техники и хим. технологии

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова

Современное строительство предъявляет высокие требования к качеству строительных материалов на основе цемента, выпуск которого непрерывно увеличивается. Причем особое внимание уделяется созданию энерго- и ресурсосберегающих технологий и максимальному использованию добавок при производстве цемента.

Многие специалисты полагают, что твердые отходы промышленности (до 60-90%) могут быть использованы для изготовления строительных материалов [1]. Превращение отходов путем их домола в реакционно-активный компонент с целью замены части клинкерной составляющей цемента является чрезвычайно важным направлением не только в цементной промышленности, но и в экологии. Одно только производство вяжущих веществ выделяет в атмосферу более 100 кг CO₂ на каждого жителя планеты.

Авторами выполнен комплекс исследований по использованию отходов обогащения полиметаллических руд – доломито-бариевых «хвостов» в производстве смешанных цементов.

Смешанные цементы получаются путем добавления к портландцементу 10-50% добавок измельченных горных пород или промышленных отходов, отличающихся от активных в химическом отношении веществ (гидравлических добавок и гранулированных доменных шлаков) весьма незначительным поглощением извести из ее раствора. Теоретической основой создания смешанных цементов является тот факт, что частички портландцемента величиной более 60-80 мк гидратируются даже по истечении нескольких лет лишь в весьма незначительной степени и являются, по существу, балластной его составляющей. Поэтому значительная часть крупных частичек портландцемента может быть заменена без большого ущерба для его качества примерно такими же по размерам зернами малоактивных веществ [2]. Производство смешанных вяжущих является крупным потребителем техногенных материалов и может быть организовано

вблизи источников образования отходов. В качестве сырья для местных вяжущих материалов используют в основном золы ТЭС и металлургические шлаки. Сведения о применении отходов горно-обогатительных производств менее обширны. Это обусловлено особенностями минерального состава отходов. Вместе с тем, объемы попутных продуктов обогащения руд нередко превосходят запасы природного минерального сырья. Поэтому большой практический и научный интерес представляет возможность получения смешанных вяжущих веществ на основе многотоннажных отходов обогащения полиметаллических руд. Возможность введения в состав цемента при помеле различных веществ позволяет получать вяжущие материалы, обладающие некоторыми специальными свойствами [3]. В качестве такого вещества нами использовались отходы обогащения полиметаллических руд – доломито-бариевые «хвосты», размолотые до удельной поверхности 300 м²/кг. Химический состав отходов обогащения полиметаллических руд АО «Ачполиметалл» характеризуется стабильностью и представлен в мас. %: SiO₂ – 4,36-6; Al₂O₃ – 0,98-1,2; Fe₂O₃ – 2,86-3,5; CaO – 27,79-29; MgO – 14,45-16,3; п.п.п. – 35,25-37; BaSO₄ – 12,7-13,5; FeS₂ – 1,39-1,5; PbSO₄ – 0,03-0,05; PbCO₃ – 0,09-1,2; PbS – 0,14-0,2.

Низкая активность радионуклидов (53-55 Бк/кг), отсутствие токсичных выделений, малая летучесть тяжелых металлов свидетельствует о радиационно-экологической безопасности отходов. Основными минералами входящими, в состав «хвостов», являются, %: доломит – 50-60; известняк – 10-15; барит – 10-20; глинистые вещества – 5-8; рудные минералы представлены сульфидами железа, свинца и редких металлов.

Раздельно размолотый клинкер с гипсом перемешивали с размолотыми «хвостами». Физико-механические испытания выполнялись на образцах 4x4x16 см из раствора 1:3 и из цементного теста.

Коррозионную стойкость определяли выдерживанием образцов в течение 12 месяцев в растворе MgSO₄ (3%). В качестве образцов применяли призмы размером 1x1x3 см. Цемент и песок для их изготовления брался в соотношении 1:3,5 по массе. Результаты физико-механических испытаний приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, введение «хвостов» до 40% не понизило прочности образцов, а коэффициент стойкости несколько увеличился (с 0,84 до 0,9).

Таблица 1 – Характеристика смешанного цемента

Состав, мас.%		Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте 28 сут.	Коэффициент коррозионной стойкости в 3% растворе MgSO ₄	Примечание
цемент	«хвосты»			
100	0	52,0	0,84	
90	10	52,4	0,85	
80	20	61,5	0,87	
80	20	148,3		образцы готовились из цементного теста
70	30	68,8	0,9	
70	30	150		образцы готовились из цементного теста
60	40	53,6	0,84	
60	40	123,0		образцы готовились из цементного теста

Известно, что присутствие карбонатных пород различным образом сказывается на скорости твердения отдельных клинкерных минералов. Двухкальциевый и трехкальциевый силикаты с добавками до 25-30% тонкомолотых карбонатных наполнителей (известняка, доломита, магнезита) твердеют менее интенсивно, чем в отсутствие добавок этих веществ. При гидратации алитовой фазы существенного химического взаимодействия между основным продуктом гидратации – гидроксидом кальция и карбонатным компонентом не происходит. Поверхность такого наполнителя является подложкой для формирования структуры гидратных новообразований и возможно эпитаксиальное срастание кристаллов кальцита и портландита [2].

Клинкерные же минералы C₃A и C₄AF в присутствии карбонатных микронаполнителей вступают во взаимодействие, заключающееся в

образовании комплексных соединений следующего состава: метастабильного карбонатного аналога этtringита $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 3H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$.

При замене части цемента на отходы обогащения полиметаллических руд с той же степенью помола в составе вяжущего снижается суммарное содержание высокоосновных минералов клинкера (C_3S , C_3A , C_4AF). Такие изменения в соотношениях высокоосновных минералов в составе цементно-известковых вяжущих при гидратации и твердении цементных минералов способствует образованию в основном гидросиликатов кальция низкоосновной формы типа $CSH(B)$, которые являются более высокопрочными, чем их высокоосновные формы.

На дифрактограмме гидратированного цемента наблюдается появление слабых дифракционных отражений, принадлежащих продуктам гидратации $CSH(B)$, $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$; C_3AH_6 , $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$; $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$; $CaCO_3$ и отражения, относящиеся к негидратированным минералам цемента. Дифракционные максимумы 7,7; 3,077; 3,02; 2,85; 2,51; 2,47; 2,42; 2,33; 2,29; 2,04Å принадлежат гидрокарбоалюминату кальция состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$.

Известно, что химико-минералогический состав цемента для защитного бетона должен быть таким, чтобы при твердении формировались гидратные новообразования с возможно большим содержанием химически связанной воды. Повысить содержание химически связанной воды в предлагаемой сырьевой смеси возможно введением высокоглиноземистого компонента, в качестве которого использовался доменный шлак и глиноземистый цемент. Глиноземистый цемент состоит преимущественно из низкоосновных алюминатов кальция и получается в результате тонкого измельчения обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси. Содержание основных оксидов колеблется в следующих пределах: 35-40% Al_2O_3 ; 35-45% CaO ; 5-10% SiO_2 ; 5-15% Fe_2O_3 .

Вяжущее готовили следующим образом. Раздельно размалывали клинкер с гипсом, отдельно домалывали «хвосты» и высокоглиноземистый компонент до удельной поверхности 400-420 m^2/kg , затем все тщательно перемешивали.

Физико-механические испытания выполнялись на образцах 4x4x16 см из раствора 1:3. Полученное вяжущее обладает повышенной прочностью, повышенным коэффициентом коррозионной стойкости и повышенными защитными свойствами от γ и рентгеновского излучения (табл. 2 и 3).

Таблица 2–Содержание компонентов в вяжущем

Компоненты	Содержание компонентов, мас. % в составе					
	1	2	3	4	5	6
Портландцемент М400	60	60	65	65	70	70
«Хвосты»*	30	30	20	20	10	10
Доменный шлак	10	-	15	-	20	-
Глиноземистый цемент	-	10	-	15	-	20

* доломито-бариевые отходы обогащения полиметаллических руд

Таблица 3 –Свойства вяжущего

Показатель	Вяжущее						ПЦ М400
	1	2	3	4	5	6	
Предел прочности при сжатии, МПа	54,9	55,2	72,0	73,3	69,5	70,2	-
Коэффициент коррозионной стойкости в 3% растворе MgSO ₄	0,89	0,9	0,92	0,93	0,9	0,91	-
Коэффициент ослабления	1,48	1,48	1,53	1,54	1,5	1,5	1,26

Таким образом, установлена возможность повышения прочности, сульфатостойкости портландцемента и защитных свойств от гамма (γ) и рентгеновского излучения:

- введением при помолке портландцементного клинкера до 40% отходов обогащения полиметаллических руд, которые изменяют фазовый состав продуктов гидратации C_3A и C_4AF , заключающиеся в образовании комплексных соединений;

- введением при помолке клинкера до 30% отходов обогащения полиметаллических руд, до 20% высокоглиноземистого компонента (доменного шлака или глиноземистого цемента) дополнительно образуется гидроалюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$.

Образование этих соединений способствует упрочнению структур и повышению прочности цементного камня, коррозионной стойкости и повышению защитных свойств от γ и рентгеновского излучения.

Использование доломито-баритовых «хвостов» в производстве строительных материалов, с одной стороны, улучшает экологическую обстановку региона, а с другой – позволяет сберечь для будущих

поколений запасы природных ресурсов, особенно невозобновляемых и предотвратить разрушение природных ландшафтов, обладающих естественным саморазвитием.

По приближенным оценкам замена до 30% портландцементного клинкера отходами обогащения полиметаллических руд – карбонатно-бариевыми «хвостами» позволит снизить выбросы CO₂ в атмосферу на 30-40%.

Список литературы:

1. Бальзаников М.И., Петров В.П. Экологические аспекты производства строительных материалов из отходов промышленности // Восьмые академические чтения РААСН «Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения». Самара, 2004. С.47-50.
2. Теория цемента / под ред. Пашенко А.А. К.: Будівельник, 1991. 165с.
3. Худякова Т.М., Вернер В.Ф., Грошев И.А. Использование техногенных отходов производства при получении цементов специального назначения // Тр. II региональной научно-практической конференции. Тараз, 2002. С.117-120.

ЭФФЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДИАЦИИ

**Худякова Т.М., д-р техн.наук, проф.,
Вернер В.В., д-р техн.наук, проф.,
Таймасов Б.Т., д-р техн.наук, проф.,
Гаппарова К.М.,
Атанбаева Л.Ш.**

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова

Проблема возрастания потребности в энергии с каждым годом все сильнее обозначается перед человечеством. По данным экспертов через 30 лет необходимые объемы энергетических ресурсов должны значительно увеличиться. Причем спрос будет удовлетворяться за счет углеводородов, поэтому прогрессивный рост добычи этого сырья неизбежен. Мировая добыча газа к 2025 году должна вырасти до 4,8 трлн.м³, нефти – до 6,5 млрд. тонн. По современным оценкам оба вида топлива относятся к невосполнимым полезным ископаемым.

Опыт разработки альтернативных способов получения энергии во всем мире показал, что среди всех действующих сегодня технологий производства электроэнергии атомная энергетика единственная, которая имеет реальный резерв топлива и при безопасной эксплуатации минимально загрязняет окружающую среду. Приоритет в развитии атомной энергетики установлен и в Казахстане. Выступая на третьем глобальном Саммите по ядерной безопасности, проходившем в Гааге (Нидерланды) 24-25 марта 2014 года, президент Казахстана Н.А.Назарбаев сообщил, что «Казахстан планирует развивать производство полного цикла ядерного топлива для АЭС и строить атомные станции».

Задача обеспечения радиационной безопасности на объектах атомной энергетики требует разработки новых эффективных материалов. В стационарных ядерных реакторах предусмотрены два вида защиты. Внутренняя часть, близко расположенная к реактору и воспринимающая потоки ядерных излучений, изготавливается из свинца, графита, стали и других специальных материалов. Наружная часть ограждения служит для биологической защиты и сооружается обычно из бетона и железобетона. Бетон применяется на тяжелых природных и искусственных заполнителях, содержащих элементы с большей атомной массой. Это баритовые, железорудные, чугунные и другие заполнители. Кроме того, для ослабления нейтронного излучения, сопутствующего гамма – излучению, бетон должен содержать хороший поглотитель

нейтронов – химически связанную воду. Для изготовления защитного бетона могут быть использованы любые вяжущие материалы. Наибольшее распространение в качестве вяжущего получил портландцемент. Применение портландцемента для строительства биологической защиты имеет ряд недостатков, среди которых появление усадочных деформаций при твердении и отсутствие в его составе элементов с большой атомной массой. Но все же преимущество бетонов из портландцемента как защитного материала в том, что применение различного рода добавок и заполнителей позволяет модифицировать физико-химические свойства, оказывающие решающее воздействие на эффект ослабления излучения [1].

Однако, наиболее перспективным направлением является использование в бетоне магнезиального цемента, в составе которого содержится в два раза больше, по сравнению с портландцементом, количество связанной воды, как это следует из формулы продуктов гидратации магнезиального цемента – $3(5) \text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11(13) \text{H}_2\text{O}$, что подтверждается данными, приведенными в таблице 1 [2,3,4].

Таблица 1 – Количество воды, химически связанной цементом

Цемент	Количество связанной воды, % от массы цемента	
	Портландцемент	15
Шлакопортландцемент	15	20
Гипсоглиноземистый цемент	28	32
Глиноземистый цемент	25	30
Магнезиальный цемент	35	40

В литературных источниках [2,4] имеются указания на широкое применение магнезиального цемента для защиты ядерных установок (бетон «Брук Хавен» США).

Известно также, что магнезиальные горные породы и попутные продукты горнорудной промышленности имеют пониженную радиационную проницаемость при воздействии гамма и нейтронного излучения. Массовые коэффициенты ослабления гамма – излучения уменьшаются на 1,5-3,0%; толщина слоя половинного ослабления гамма – излучения снижается на 15-30% по сравнению с глиной, гранитом, базальтом.

До недавнего времени в странах СНГ и России не существовало теоретической основы и надежной технологии изготовления магнезиального бетона. Большой вклад в практическое применение и теоретическое обоснование использования магнезиальных строительных материалов внес коллектив Санкт-Петербургской компании АЛЬФАПОЛ, производящей такие составы с 1998 года. Теоретическая база разработана коллективом авторов под руководством академика В.В.Зуева [4].

Исследования, направленные на создание композиционных строительных материалов, предназначенных для защиты от радиации, в течении продолжительного времени проводятся в Южно-Казахстанском государственном университете им. М.Ауезова на кафедре «Технологии силикатов и синтеза минералов».

Одним из перспективных путей создания недорогих материалов с высокими эксплуатационными и защитными свойствами является использование магнезиального вяжущего, а в качестве заполнителя-отходов обогащения полиметаллических руд.

Для проведения исследований был выбран доломит Кара-Тауского месторождения. Химический состав доломита представлен в мас.%, %: MgO – 21,39; CaO – 31,07; Fe₂O₃– 0,36; п.п.п. – 40,98. Доломит дробится в щековой дробилке до размеров щебня 25-30 мм, максимальный размер кусков щебня не превышает 40 мм. Обжиг доломита производился в электрической муфельной печи марки СНОЛ 12/12 при температуре 800°С с выдержкой 1 час. Скорость нагрева печи 8-10 град/мин. Полученный продукт подвергали помолу в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите 008 не более 15%. В результате измельчения обожженного продукта получили вяжущее вещество – каустический доломит. Обожженный при 800°С доломит подвергался рентгенофазовому анализу.

Выполненный рентгенофазовый анализ каустического доломита показал наличие дифракционных отражений, принадлежащих оксиду магния (d=2,43; 2,11; 1,49Å), карбонату кальция (d=3,86; 3,03; 2,28; 1,87 Å), незначительное количество CaO (d=2,39; 1,69; 2,76 Å). Размолотый каустический доломит затворялся раствором хлористого магния плотностью 1,25 г/см³ в количестве 25-30 % для создания удобоукладываемой смеси, из которой заформовывались образцы-балочки 4x4x16 см.

Результаты физико-механических испытаний образцов в возрасте 3, 7, 28 суток показали высокие значения предела прочности при изгибе ($R_{изг}=9,3-14$ МПа) и сжатии ($R_{сж}=73-100$ МПа). Образцы, полученные на

основе магнезиального вяжущего (цемента Сореля), обладают высокими прочностными характеристиками, приближающимися по своим значениям к природным материалам. В отличие от природных материалов магнезиальный цемент имеет аномально высокие показатели прочности на изгиб (до 14 МПа), что связано с особенностями затвердевшего каустического доломита, в котором присутствуют кристаллизующиеся в виде волокон оксигидрохлориды магния $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$; $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Волокнистые кристаллы не только повышают прочность цемента, но и действуют как армирующий материал.

С целью повышения линейного коэффициента ослабления в цемент Сореля вводилась барийсодержащая добавка – отходы обогащения полиметаллических руд АО «Ачполиметалл» в количестве от 30 до 70%. Отходы обогащения полиметаллических руд – доломито-бариевые «хвосты» - представляют собой тонкоизмельченный продукт, не требующий дополнительного помола перед использованием.

Гранулометрический состав отходов следующий: зерна размером менее 85 мкм составляют 25-30%; 25-85 мкм – 55-65% и крупнее 200 мкм 10-15%. Основными минералами, входящими в состав «хвостов», являются: доломит 50-60 %; известняк 10-15%; барит 10-20%; глинистые вещества 5-8%; рудные минералы 2-3%. Рудные минералы представлены сульфидами железа, свинца и редких металлов.

Для определения радиационно-защитных свойств композиционных вяжущих на основе цемента Сореля изготавливались образцы-диски (диаметр – 5,0 см, толщина образца 0,23 – 0,28 см). Средством измерения служили дозиметр – радиометр ДКС – 96-05-01 (блок детектирования БДКС-966. Источник излучения ^{226}Ra (энергия гамма – квантов 0,188 МэВ).

В таблице 2 приведены результаты измерения линейного коэффициента ослабления образцов – дисков, изготовленных на основе цемента Сореля и отходов обогащения полиметаллических руд.

Результаты таблицы показывают, что введение барийсодержащей добавки – отходов обогащения полиметаллических руд в цемент Сореля в количестве от 30 до 70% способствует повышению эффективности защиты от гамма и рентгеновского излучения.

Таблица 2 – Значения линейного коэффициента ослабления композиционных вяжущих на основе цемента Сореля в зависимости от количества барийсодержащей добавки

№ образца	Толщина образца, см	МАЭФ (источника) мкЗв·ч ⁻¹	МАЭФ (после защиты)	Линейный коэффициент ослабления, м, см ⁻¹	Количество барийсодержащей добавки, %
1	0,25	1,75	1,70	0,1159	30
2	0,27	1,75	1,68	0,1509	40
3	0,25	1,75	1,67	0,1692	45
4	0,25	1,75	1,66	0,1863	55
5	0,27	1,75	1,65	0,2105	60
6	0,27	1,75	1,63	0,2308	65
7	0,3	1,75	1,61	0,2403	70

Такие материалы могут использоваться для проведения аварийных работ на объектах атомной энергетики, возведения ограждающих конструкций бункеров и хранилищ радиоактивных отходов, а также для заделки стыков и трещин в строительных конструкциях, оштукатуривание поверхности стен и потолков рентгеновских кабинетов и кабинетов радиационной терапии, лаборатории радиационной дефектоскопии и других помещений, в которых эксплуатируются источники ионизирующих излучений.

Список литературы:

1. Салей А.А., Сигунов А.А., Пескова Н.П. Физико-механические свойства барийсульфоферритных вяжущих композиций // Вопросы химии и химической технологии. 2009. № 5. С.137-139.
2. Дубровский Б.В., Аблевич З.П. Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений. М.: Стройиздат, 1983. 240 с.
3. Прошин А.П., Королев С.В., Демьянова В.С., Комохов П.Г. Строительные растворы и бетоны для защиты от радиации. Пемза: Изд-во ПГУАС, 2005. 289с.
4. Зуев В.В., Поцелуева Л.Н., Гончаров Ю.Д. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов (включая магнезиальные цементы). СПб. 2006.

МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНОЙ МУКИ КРЕМНЕЗОЛЕМ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОФИЛЬНО-ПОГОНАЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПВХ

**Чутаев Б.Р., студент,
Бурнашев А.И., канд. техн. наук,
Абдрахманова Л.А., д-р техн. наук, проф.,
Низамов Р.К., д-р техн. наук, проф.**

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Древесно-полимерные композиты (ДПК) – это особый класс композиционных материалов с содержанием древесного наполнителя более 50 масс.%. ДПК сочетают в себе свойства обоих компонентов, при этом сохраняется возможность производства из смеси измельченного древесного наполнителя и полимера любых форм с производительностью, свойственной пластмассовой индустрии, и свойствами материала, находящимися между полимером и древесиной.

К основным достоинствам ДПК можно отнести:

- экологическую чистоту материалов, способность к повторному дроблению и использованию и отсутствие формальдегида;
- профили из ДПК имеют гладкие и плотные поверхности и однородную структуру по всему сечению, у них отсутствуют дефекты и пороки;
- изделия хорошо удерживают гвозди и шурупы, допускают обработку механизированным инструментом (сверление, пиление и др.);
- ДПК могут эффективно комбинироваться с металлическими или стеклопластиковыми профилями, полосами, уголками или таврами[3].

Переработка древесно-полимерной смеси в готовый материал может осуществляться прессованием, литьем под давлением, ротационным литьем или экструзией. Все известные на сегодняшний день связующие агенты, эффективные в полиолефиновых матрицах[11-15], при попытке использования в ПВХ-композитах не дают положительного результата.

Поэтому поиск эффективных модификаторов для древесной муки, способствующих увеличению степени наполнения ПВХ является актуальной научной и прикладной задачей.

В настоящее время популярна модификация полимеров нанодобавками, но данные об использовании наномодификаторов в составе ПВХ-композитов с древесным наполнителем в литературе

отсутствуют, хотя в силу высокой поверхностной энергии они могли бы быть эффективными связующими агентами. Так как ПВХ и древесина – полярные полимеры, представляется более эффективным использование механизма улучшения адгезии, основанного на кислотно-основных и донорно-акцепторных силах, согласно теории Льюиса[16]. В качестве высокощелочного связующего агента-модификатора можно рассматривать кремнезоль, представляющий собой лиофильную коллоидную систему с наноразмерными частицами, как правило, сферической формы (рис. 1).

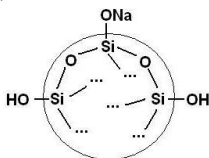
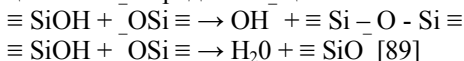


Рисунок 1–Строение кремнезоля

Поверхность ядра коллоидной частицы, состоящей из диоксида кремния SiO_2 , покрыта силанольными группами SiOH , диссоциация которых обуславливает возникновение двойного электрического слоя и отрицательного заряда частиц золя:



Кремнезоль в составе композитов ПВХ-древесный наполнитель в силу высокой щелочности оказался эффективным связующим агентом. Уменьшить кислотность древесной муки можно и за счет блокирования ее активных кислотных групп «барьерным» покрытием. Для оценки изменения кислотных характеристик модифицированной кремнезолем древесной муки было проведено титрование органического наполнителя и получены следующие показатели (табл. 1).

Таблица 1 –Концентрация кислотных центров

Хвойная исходная	0,125
Модифицированная: 0,35 / 2% КЗ	0,071 / 0,069
Лиственная исходная	0,16
Модифицированная: 0,35 / 2% КЗ	0,11 / 0,103

В основе модифицирующего действия кремнезоля лежит процесс обработки древесной муки высокощелочным агентом, ведущий к снижению концентрации кислотных центров. Формирование структуры композита происходит на стадии переработки и информацию о

механизме упрочнения дополняют данные по изменению ПТР у ПВХ-композиций (рис.2 и рис.3).

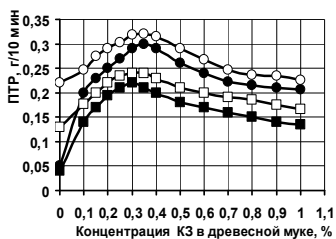


Рисунок 2

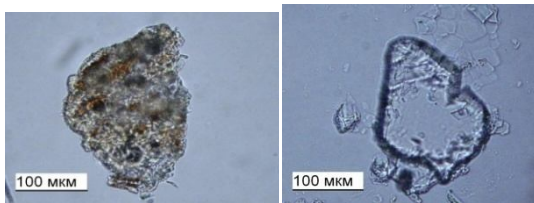


Рисунок 3

Изменение ПТР от содержания КЗ в древесной муке в разных концентрационных пределах

- , ● — хвойная порода абсолютно сухая и влажная,
- , ■ — лиственная порода абсолютно сухая и влажная

Значительное уменьшение вязкости ПВХ-композиций, наполненных модифицированной 0,35% кремнезолом древесной мукой, связано с возникновением стеклоподобной пленки на пористой поверхности древесных частиц (рис.4), в результате чего снижается капиллярность волокнистой структуры наполнителя.



а)

б)

Рисунок 4 – Микрофотографии древесной муки в проходящем свете
а – хвойная исходная; б – хвойная, модифицированная 0,35% КЗ

Увеличение термостабильности ПВХ-композиций, наполненных модифицированной кремнезолом древесной мукой (рис.5), обусловлено, вероятно, связыванием выделяющегося в процессе термодеструкции хлористого водорода входящим в состав модификатора щелочным натрием.

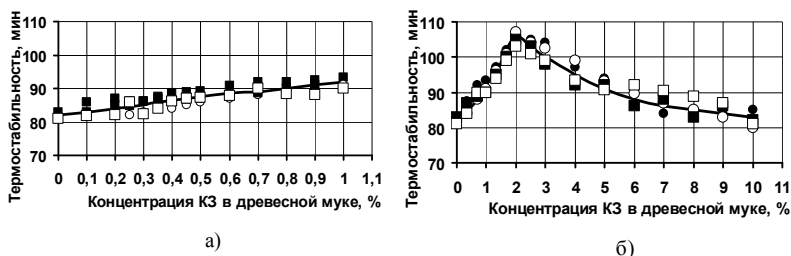


Рисунок 5 – Зависимость термостабильности жестких ПВХ-образцов от концентрации кремнезоля (а, б) в древесной муке

○, ● – хвойная порода абсолютно сухая и влажная,
□, ■ – лиственная порода абсолютно сухая и влажная

На основании экспериментальных результатов испытаний ДПК на основе жесткого ПВХ определены оптимальные концентрации модификатора в древесной муке: для кремнезоля – 0,35% (табл.3). Наиболее высокие показатели имеют образцы на основе хвойной древесной муки в абсолютно сухом состоянии.

Таблица 2 – Сравнительные характеристики ПВХ-композиций, наполненных исходной и наномодифицированной хвойной древесной мукой (100/50)

Древесная мука	Показатель		
	$R_{\text{растяжение}}$, МПа	ПТР, гр/10 мин	Термостабильность, мин
Исходная	31	0,22	82
Модифицированная 0,35% КЗ	38	0,32	86

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективность кремнезоля в качестве связующего агента обусловлена его высокой щелочностью, способной снизить кислотность наполнителя почти в 2 раза и, тем самым, увеличить взаимодействие на границе ПВХ – древесная мука с образованием монолитной структуры композита. Это приводит к увеличению прочности поливинилхлоридных ДПК на 15%, ПТР на 20-25% и термостабильности на 10% при оптимальной концентрации кремнезоля

0,35% в древесной муке. Положительные эффекты обусловлены снижением концентрации кислотных центров, очевидно, в результате химического взаимодействия древесной муки с кремнеземом (образованием связей Si-C с замещением кислого водорода, наличием высокощелочной связи Si-O и снижением ароматичности) и образованием силикатной пленки, блокирующей органические кислоты и способствующей снижению пористости наполнителя.

Список литературы:

1. Коршун О.А., Романов Н.М. Экологически чистые древеснонаполненные пластмассы // Строительные материалы. 1997. № 5. С. 8-11.
2. Аврамчик А.В. Древесно-полимерный композит: на стыке технологий // Полимерные материалы. 2010. №8. С. 31-34.
3. Абушенко А.В. Древесно-полимерные композиты: слияние двух отраслей // Мебельщик. 2005. № 3. С. 32-36.
4. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
5. Пишин Г.А., Савельев А.П. Свойства высоконаполненных материалов на основе жесткого ПВХ // Пластические массы. 1988. № 3. С. 19-22.
6. Тихонов Н.Н. Исследование в области разработки новых материалов на основе ПВХ, наполненного отходами деревообрабатывающей промышленности // Пластические массы. 2000. № 9. С. 41-43.
7. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига». 004. 208 с.
8. Жерносюк А.К., Витебск И.Е. Аналитическая химия. Часть 1. Учебное пособие. ВГМУ. 2003. 63 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОДНОСЛОЙНЫХ БЕССВИНЦОВЫХ ЦВЕТНЫХ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЕКОРАТИВНОГО И АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Яценко Е.А., д-р техн.наук, проф.,

Карандашова Н.С., аспирант

*Южно-Российский государственный политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова*

Среди декоративных покрытий особое место всегда занимали силикатные эмали, обладающие не только непревзойденными защитными, но также и эстетико-потребительскими свойствами, что делает их весьма популярными при производстве как декоративных изделий (украшения, шкатулки, и др.), так и архитектурных элементов (мозаики, панно и т.д.). Одним из относительно новых и активно развивающихся направлений в технологии эмали является эмалирование цветных и благородных металлов, среди которых особо выделяется медь. Этот металл обладает эстетико-потребительскими свойствами, сравнимыми с благородными металлами, при относительно низкой цене.

В связи с этим актуальной становится проблема экономичности, безопасности и повышения эстетико-потребительских характеристик продукции. Решением данной проблемы является разработка однослойных бессвинцовых покрытий, обладающих такими преимуществами, как: экономия сырьевых, энергетических и трудовых ресурсов; уменьшение вероятности коррозийных процессов; более качественная поверхность изделий за счет уменьшения результирующей толщины покрытия; отсутствие токсичных соединений свинца.

В рамках данного исследования была разработана исходная бесцветная бессвинцовая стекломатрица в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5$. Был рассчитан состав стекломатрицы, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) которого немного ниже ТКЛР меди: $\alpha_{\text{расч}} = 154,81 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\alpha_{\text{медь}} = 166,10 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что обеспечивает наилучшее сцепление покрытия с подложкой.

После смешивания шихтовых компонентов была произведена варка стекла в печи при $t = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$. При помощи дилатометра был определен ТКЛР полученного стекла $\alpha_{\text{эксп}} = 147,14 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, который почти равен расчетному значению ТКЛР. Сваренное стекло, по сути,

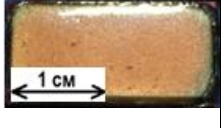
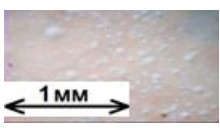
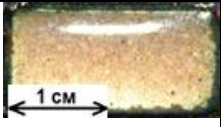
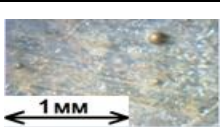
является бесцветной эмалью, свойства которой и были определены в дальнейшем.

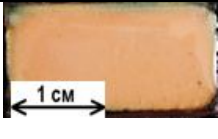
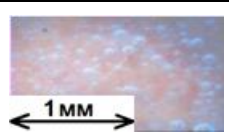
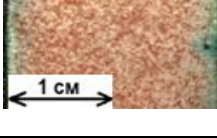
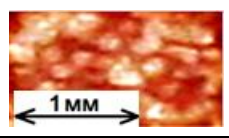
Прочность сцепления эмали с металлической подложкой была оценена двумя способами. Оценка согласно ГОСТ 24405-80 была проведена пробой на изгиб, заключающейся в изгибании образца на 90° и определении площади сколовшегося покрытия. По результатам данного метода индекс сцепления стекломатрицы с медью составил 87%.

Другим способом оценки прочности сцепления является способ ЛЭЭМ НПИ, основанный на диэлектрических свойствах стеклопокрытий. Метод заключается в последовательном выдавливании лунки на образце металла, покрытом эмалью с последующим измерением силы тока в образовавшейся лунке. Далее путем сравнения полученной силы тока с эталоном (сила тока, проходящая через поверхность чистого металла) определяется процент сколотой эмали. По результатам данного метода индекс сцепления стекломатрицы с медью составил 86%. Таким образом, можно заключить, что индекс сцепления покрытия с металлом составляет примерно 86%, что является чрезвычайно высоким показателем, особенно для художественной эмали.

Далее было исследовано влияние размера частиц эмалевой фритты и способа ее нанесения на внешний вид покрытия. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние дисперсности фритты и способов ее нанесения на структуру эмали

Способы нанесения	Дисперсность фритты, мм	Результаты оптической микроскопии	
		8 ^x	64 ^x
Нанесение порошка	0,1-0,5		
	0,5-0,8		

Шликерное нанесение	0,1-0,5		
	0,5-0,8		

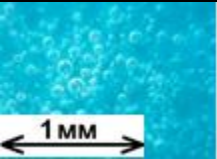
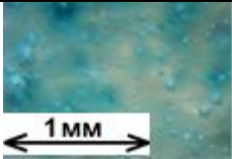


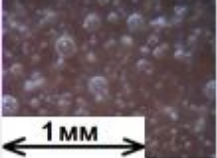
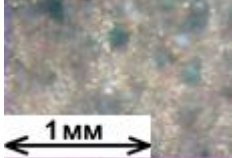
Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что нанесение фритты сухим способом более экономично за счет уменьшения результирующего слоя эмали, однако использование сухого метода усложняется за счет ряда особенностей нанесения порошка на металлическую подложку, а его летучесть требует использования клеящей прослойки для надежного закрепления порошка. Таким образом, для получения разрабатываемых покрытий был выбран мокрый способ нанесения фритты фракцией 0,1-0,5 мм.

На основе исходной стекломатрицы была получена широкая палитра цветных эмалей. В качестве красящих веществ применялись промышленные пигменты, а также оксиды переходных металлов: Ni, Co, Cr, Mn и т.д. Красители вводились двумя способами: помолем и варкой. Спектр цветов включал черно-коричневую, сине-зеленую, желтую, сиреневую и розово-бордовую гаммы.

Далее было проведено исследование влияния красителей на структуру эмали. Результаты исследований приведены в таблице 2 и на рисунке 1, из которых можно заключить, что при введении красителей помолем их полного встраивания в структуру стекла не происходит, о чем свидетельствуют частицы красителей на микрофотографиях и пики на рентгенограммах образцов 1 и 2. При введении красителей варкой достигается полное его встраивание, обеспечивающее равномерность и насыщенность цвета получаемого покрытия.

Таблица 2 – Исследование микроструктуры синтезированных покрытий

Краситель	Результаты оптической микроскопии образцов (64 ^х) при способе введения	
	варка	помол

CuO		
Cr ₂ O ₃		
NiO		

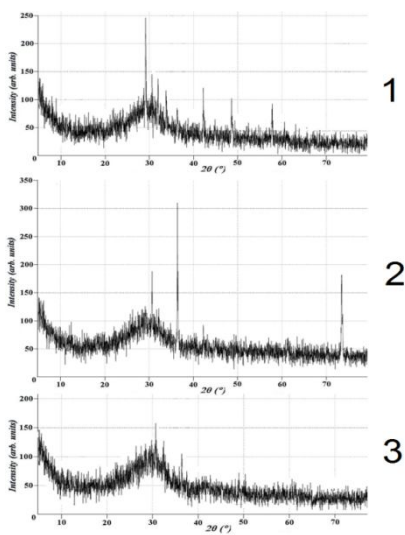


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа разработанных цветных эмалей:

- 1 - краситель – пигмент 933; способ введения в эмаль – помол;
- 2 - краситель – оксид CoO; способ введения в эмаль – помол;
- 3 - краситель – оксид CoO; способ введения в эмаль – варка

Далее на основе разработанных эмалей были изготовлены пробные изделия различного назначения, представленные на рисунке 2.



Рисунок 2 – Применение разработанных эмалей

Разработанные эмали могут применяться в различных областях декоративно-прикладного искусства, таких как ювелирное производство, мозаика, архитектурный дизайн. Различные техники нанесения и использования эмалей позволяют разнообразить изделия и делают их неповторимыми.

Результаты работы получены при поддержке проекта № 2867 "Разработка полученных основ синтеза эффективных силикатных функциональных материалов архитектурно-строительного назначения", выполняемого в рамках базовой части государственного задания № 2014/143.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОРООБРАЗОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ ШЛАКОВОГО ПЕНОСТЕКЛА ОТ СОДЕРЖАНИЯ ДОБАВОК ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Яценко Е.А., д-р техн.наук, проф.,

Смолий В.А., канд.техн.наук, доц.,

Гольцман Б.М., аспирант

*Южно-Российский государственный политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова*

Для получения ячеистых высокопористых стекломатериалов различного назначения используют разные по своей природе порообразователи. В качестве порообразователей могут быть использованы углеродистые вещества (кокс, антрацит, сажа, графит), различные карбонаты (известняк, мел, доломит) и др. Все эти порообразователи на стадии высокотемпературного спекания выделяют газовую фазу, которая может в период совпадения температур ее образования и оплавления стеклошихты обеспечить пористость стекла.

Применяемые для пеностекла шихты спекаются обычно в интервале 550-650°С, активное же выделение газовой фазы при разложении порообразователя начинается только при 700-950°С. Таким образом, равномерно распределенные во всем объеме спекаемой массы частички порообразователя к моменту начала их разложения оказываются в плотно спекшейся стекломассе. Применение различных по природе порообразователей обусловлено тем, что как углеродсодержащие, так и карбонаты, окисляясь и разлагаясь, выступают не только в роли порообразователей, но и плавней, способствуя снижению температуры плавления и образования легкоплавких эвтектик. Выделяющаяся газовая фаза в виде СО, СО₂ и Н₂О приводит к образованию пор в стекле.

Были проведены исследования порообразования в структуре шлакового пеностекла в зависимости от содержания различных видов порообразователей: углеродных (графит, антрацит) и карбонатных (мел, доломит).

Шихтовый состав шлаковых пеностекол с различными типами порообразователей от 1 до 5 мас.% сверх 100 мас.% представлен в таблицах 1, 2. Обжиг всех образцов проводили при температуре 950°С с изотермической выдержкой при этой температуре в течении 30 минут.

Далее у синтезированных серий образцов с помощью стандартных методик были определены показатели плотности и пористости. Результаты исследований также приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Шихтовой состав шлаковых пеностеклоуглеродными порообразователями, их плотность и пористость

№ образца	Содержание порообразователей, мас. %		Плотность кг/м^3	Пористость, %		
	антрацит	графит		истинная	открытая	закрытая
Серия 1: шлак – 70 мас.%, стеклобой – 30 мас.%, бура – 5 мас.%						
1A ₁	1	-	649,4	43,7	1,1	42,6
1A ₂	2	-	611,5	52,6	1,9	50,7
1A ₃	3	-	574,8	55,3	3,2	52,1
1A ₄	4	-	541,5	59,2	5,1	54,1
1A ₅	5	-	509,7	62,6	6,1	56,5
1Г ₁	-	1	868,3	42,6	11,9	30,7
1Г ₂	-	2	833,4	45,3	13,2	32,1
1Г ₃	-	3	702,2	49,2	15,1	44,1
1Г ₄	-	4	659,3	52,6	16,1	46,5
1Г ₅	-	5	616,9	60,7	17,2	53,5
Серия 2: шлак – 60 мас.%, стеклобой – 40 мас.%, бура – 5 мас.%						
2A ₁	1	-	612,8	52,2	1,0	51,2
2A ₂	2	-	522,7	57,9	1,5	56,4
2A ₃	3	-	489,3	61,5	3,5	58,0
2A ₄	4	-	463,9	64,6	4,6	60,0
2A ₅	5	-	410,2	68,1	5,0	63,1
2Г ₁	-	1	767,7	47,9	1,5	46,5
2Г ₂	-	2	741,6	55,5	4,8	50,7
2Г ₃	-	3	642,7	64,6	7,8	56,8
2Г ₄	-	4	591,2	71,5	8,0	63,5
2Г ₅	-	5	540,0	76,4	8,5	69,9

Как видно из приведенных данных, в шлаковых пеностеклахна основе серии 1 с порообразователями графит и антрацит наблюдается закономерное снижение плотности и рост пористости по мере

увеличения добавки порообразователя от 1 до 5 мас.%. При этом наибольшей пористостью обладают образцы с антрацитом в качестве порообразователя. У всех шлаковых пеностекол данной серии преобладают закрытые поры, открытая пористость составляет менее 17 % при максимальной истинной пористости более 70%.

Таблица 2 – Шихтовой состав шлаковых пеностекол с карбонатными порообразователями, их плотность и пористость

№ образца	Содержание порообразователей, мас. %		Плотность кг/м^3	Пористость, %		
	мел	доломит		истинная	открытая	закрытая
Серия 1: шлак – 70 мас.%, стекlobой – 30 мас.%, бура – 5 мас.%						
1М ₁	1	-	893,8	32,3	25,0	7,3
1М ₂	2	-	858,3	35,6	27,2	8,4
1М ₃	3	-	843,8	39,8	29,0	10,8
1М ₄	4	-	820,3	44,5	35,3	9,2
1М ₅	5	-	802,0	49,8	41,9	7,9
1Д ₁	-	1	761,5	52,3	45,5	6,8
1Д ₂	-	2	735,3	59,2	68,9	10,3
1Д ₃	-	3	711,6	62,5	53,2	9,3
1Д ₄	-	4	702,8	68,3	59,4	8,9
1Д ₅	-	5	675,3	72,3	64,3	8,0
Серия 2: шлак – 60 мас.%, стекlobой – 40 мас.%, бура – 5 мас.%						
2М ₁	1	-	906,2	35,6	28,0	7,6
2М ₂	2	-	869,1	38,9	30,3	8,6
2М ₃	3	-	821,3	42,8	32,1	10,7
2М ₄	4	-	815,6	45,9	36,0	9,9
2М ₅	5	-	811,4	50,1	41,9	8,2
2Д ₁	-	1	885,2	53,3	46,6	6,7
2Д ₂	-	2	840,1	60,0	50,2	9,8
2Д ₃	-	3	800,1	65,2	55,7	9,5
2Д ₄	-	4	765,2	69,3	60,6	8,7
2Д ₅	-	5	782,3	75,3	67,2	8,1

Анализ пористости шлаковых пеностекол с мелом и доломитом в качестве порообразователей показал, что у всех образцов также наблюдается закономерное снижение плотности и рост пористости по мере увеличения добавки порообразователя от 1 до 5 мас.%. Все варианты шлаковых пеностекол имеют высокие показатели истинной пористости от 30 до 75%. Однако во всех сериях шлаковых пеностекол с карбонатными порообразователями преобладает открытая пористость, что может ухудшать теплоизоляционные свойства материалов, что крайне нежелательно. В связи с этим данные составы шлаковых пеностекол не пригодны для синтеза строительных теплоизоляционных материалов.

Соотношения открытой и закрытой пористости у образцов с порообразователями графитом и антрацитом практически равны. Это наглядно демонстрирует график зависимости пористости шлаковых пеностекол серии 1 от содержания порообразователя (рисунок 1).

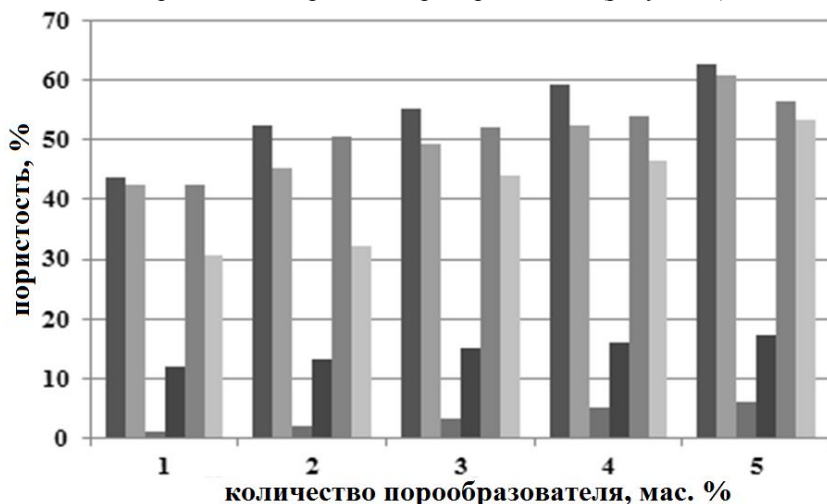


Рисунок 1 – Зависимость пористости шлакового пеностекла на основе углеродных порообразователей от их вида и количества:

- истинная пористость образцов с антрацитом; ■ истинная пористость образцов с графитом;
- открытая пористость образцов с антрацитом; ■ открытая пористость образцов с графитом;
- закрытая пористость образцов с антрацитом; ■ закрытая пористость образцов с графитом.

В шлаковых пеностеклах серии 2 зависимость изменения пористости имеет вид, аналогичный серии 1 – явно выражено преобладание закрытой пористости во всех образцах данной серии. При сравнительном анализе пористости серий 1 и 2 установлено, что наибольшей пористостью обладают образцы на основе серии 2. Кроме того, видно, что состав 2А₅ обладает наименьшей плотностью и открытой пористостью при высоких значениях истинной и закрытой пористости.

Таким образом, состав 2А₅, содержащий 5 мас.% сверх 100 антрацита в качестве порообразователя, среди всех составов шлаковых пеностекол с углеродсодержащими порообразователями обладает самыми высокими показателями истинной и закрытой пористости и является оптимальным для синтеза строительного теплоизоляционного материала.

Данная научно-исследовательская работа выполняется при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (конкурс 2013-2015 года).

СОДЕРЖАНИЕ

Айменов Ж.Т., Сарсенбаев Б.К., Алдияров Ж.А., Сарсенбаев Н.Б., Сауганова Г.Р. Радиационно-гигиенические характеристики шлакощелочных вяжущих из фосфорных и доменных шлаков	3
Айменов Ж.Т., Сарсенбаев Б.К., Алдияров Ж.А., Сарсенбаев Н.Б., Сауганова Г.Р. Структурообразование и твердение шлакощелочного бетона после комплексной гелиотермообработки ..	7
Артамонова О.В. Наномодифицирование функциональной керамики в эволюционном маршруте её структурообразования	12
Атанбаева Л.Ш., Худякова Т.М., Гаппарова К.М., Сарсенбаев Б.К. Повышение эксплуатационных свойств сульфатно-магнезиального вяжущего	17
Барбанягрэ В.Д., Коледаева Т.А., Смаль Д.В. Синтез портландцементного клинкера при температуре 1100°С	22
Барбанягрэ В.Д., Матвеев А.Ф., Смаль Д.В., Москвичев Д.С. Эффективная плотная шаровая загрузка и лифтерно-желобчатая бронефутеровкатрубной мельницы	30
Бастрыгина С.В., Белогурова О.А., Щербина Н.Ф. Композиционная многослойная футеровка на основе сырья Кольского полуострова и оптимизация ее структуры	36
Бессмертный В.С., Борисов И.Н., Ильина И.А., Бондаренко Н.И., Бондаренко Д.О. Плазмохимическая модификация строительных материалов	41
Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация керамических масс пластифицирующими добавками	46
Будник О.А., Будник А.Ф., Берладир К.В., Руденко П.В. Особенности физико-химического воздействия на матрицу при механоактивационной технологии получения политетрафторэтиленовых композитов	50
Будник О.А., Будник А.Ф., Руденко П.В., Берладир К.В. Обоснование и эффективность использования фторполимерных отходов в технологии политетрафторэтиленовых композитов	55
Будник О.А., Говорун Т.П., Берладир К.В., Руденко П.В., Будник А.Ф. Технологические приемы совершенствования производства политетрафторэтиленовых композитов	60
Вайсман Я.И., Кетов П.А. Опыт производства ячеистого стеклокристаллического материала на основе вторичного стекла	65

Гавшина О.В., Дороганов В.А. Разработка и исследование искусственных керамических вяжущих на основе глиноземистого сырья.....	70
Гайнутдинова О.В., Перетокина Н.А. Разработка радиационно-защитного керамического композиционного материала на основе оксида висмута	74
Гладких Ю.П., Перчун А.А. Влияние частоты переменного тока на твердение гипсовых суспензий	79
Духовный Г.С., Сачкова А.В. Принципы нивелирования различий свойств резиновой крошки для производства резинобитумного вяжущего	84
Жималов А.Б., Никишонкова О.А. Новые виды теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла	88
Завражина В.И. Повышение качества материалов с помощью деактивации поврежденных физико-механическими воздействиями их поверхностей	93
Зайцева Т.И., Дороганов В.А. Исследование свойств искусственных керамических вяжущих на основе циркония	98
Золотых С.Н., Селицкая Н.В. Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств композиционного органоминерального вяжущего.....	104
Кашапов Р.Р., Красиникова Н.М., Фахрутдинова В.Х., Хозин В.Г. Способ получения пластификатора на основе отхода химической промышленности республики Татарстан	108
Классен В.К., Долгова Е.П., Морозова И.А., Долгов В.М. Производство цемента на основе техногенных материалов Белгородской области	112
Кобзева Н.С., Мишин Д.А. Влияние различных фракций крупных зерен кварца, содержащихся в сырьевой смеси, на параметры работы вращающейся печи и качество цемента	118
Комарова Н.Д. Аспекты использования материалов из стекломегнезита в строительной индустрии.....	125
Коновалов В.М., Бандурин А.А., Гелич В.А. Влияние восстановительной среды при охлаждении клинкера с повышенным содержанием железа на фазовый состав и прочность цемента	130
Коновалов В.М., Бандурин А.А., Гончаров А.А., Гелич В.А. Получение высококачественного цемента класса СЕМ III	136
Коновалов В.М., Петрова М.А., Литовченко А.В., Соломатова С.С. Влияние условий термического воздействия на процессы минераллообразования и свойства портландцемента	140

Коновалов В.М., Чекулаев В.Г., Гликин Д.М. Влияние условий введения минерализатора на термомодифицированные портландцементные смеси	145
Литвинова Ю.В., Никитина Н.А. Энергосберегающие технологии в производстве «Умных» окон	150
Логвиненко А.А. Устройство защитного подбалластного слоя из грунтов для малообслуживаемого пути	155
Лопанов А.Н., Прушковский И.В., Гузеева О.Н. Электрокинетические свойства функциональных композиционных материалов на основе карбонатов щелочноземельных металлов и антрацита	159
Лопанов А.Н., Фанина Е.А. Энергетика напряженных переходных форм углерода	164
Месяц М.В., Онишук В.И., Дороганов В.А., Гливук А.С. Модификация свойств монолитов суспензии из натрий-кальций-силикатного стекла	169
Минько Н.И., Аткарская А.Б., Зайцева М.И. О формировании цементной пыли и перспективах ее использования в стекловарении ..	175
Минько Н.И., Жерновая Н.Ф., Морозова И.И., Дорохова Е.С. Оценка возможности использования боя электровакуумного стекла в производстве стеклотары	180
Минько Н.И., Морозова И.И. Зависимость щелочестойкости стекол от окислительно-восстановительных условий варки	187
Минько Н.И., Нарцев В.М., Лавров Р.В. Исследование шихт и стекол на основе гидроксидов	193
Минько Н.И., Яхья Мохаммед Яхья, Бессмертный В.С., Кеменов С.А. Песок Йемена в технологии тепозащитного стекла	202
Мишин Д.А., Черкасов А.В., Перескок С.А., Литовченко А.В., Сераев Е.Ю. Причина возникновения волнообразного характера режима работы печей мокрого способа производства портландцементного клинкера	207
Мошняков М.Г. Исследование рецепта массы для производства керамического гранита с заменой 50% импортного сырья на отечественное	211
Новоселов А.Г., Классен В.К. Влияние КПД колосникового холодильника на расход топлива	216
Носов А.В., Крамар Л.Я. Особенности взаимодействия магниального вяжущего из доломитов с различными заполнителями	222

Онищук В.И., Костенко С.Е. Электропроводность стекла, как важный критерий при моделировании эффективного электрообогрева стекловаренных печей.....	229
Перетокина Н.А., Щедрина А.С., Гайнутдинова О.В. Керамические связки для производства карбидкремниевых абразивных материалов.....	236
Рябова А.В., Климова Л.В. Технология повышения коррозионной стойкости стекломалевок композиционных покрытий для металлов	240
Сарсенбаев Б.К., Сарсенбаев Н.Б., Атанбаева Л.Ш., Сауганова Г.Р., Ауесбек С.Т. Мелкозернистые бетоны на основе малокликерных тонкомолотых цементов из техногенных отходов промышленности.....	245
Сарсенбаев Б.К., Сарсенбаев Н.Б., Атанбаева Л.Ш., Сауганова Г.Р. Тяжелые бетоны на основе малокликерных тонкомолотых цементов из техногенных отходов промышленности республики Казахстан.....	250
Сахнова Л.Ю., Воронцова О.А. Коллоидно-химические свойства пленкообразователя на основе калий-натриевого жидкого стекла и латекса	256
Семейкин А.Ю., Гузеева О.Н. Эколого-гигиенические аспекты использования инновационных систем регулирования микроклимата на основе низкотемпературных нагревательных элементов.....	260
Суворова О.В., Манакова Н.К., Мотина А.В. Композиционные строительные материалы на основе керамической матрицы и пористых наполнителей.....	264
Сыса О.К., Трепалина Ю.Н., Чепурных А.А. Гидротермальное модифицирование глинистого сырья в технологии санитарных керамических изделий.....	269
Трепалина Ю.Н., Сыса О.К., Вареникова Т.А. Изучение свойств глин Саратовской области для производства керамического кирпича.....	274
Трепалина Ю.Н., Шилова И.С. Коррозионная устойчивость корундовых материалов на фосфатных связках.....	280
Турченко А.Е. Технологические особенности получения объемно-окрашенного керамического кирпича на основе легкоплавкого сырья Воронежской области	285

Худякова Т.М., Вернер В.Ф., Гаппарова К.М., Гаспарян Е.В. Решение экономических и экологических задач при получении вяжущих материалов на основе отходов промышленности.....	290
Худякова Т.М., Вернер В.Ф., Таймасов Б.Т., Гаппарова К.М., Атанбаева Л.Ш. Эффективные материалы для защиты от радиации	296
Чутаев Б.Р., Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Модификация древесной муки кремнеземом для производства профильно-погонажных изделий из древесно-полимерных композитов на основе ПВХ.....	301
Яценко Е.А., Карандашова Н.С. Разработка технологии однослойных бессвинцовых цветных эмалевых покрытий декоративного и архитектурно-строительного назначения.....	306
Яценко Е.А., Смолий В.А., Гольцман Б.М. Зависимость порообразования в структуре шлакового пеностекла от содержания добавок порообразователей	311