

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ, СТЕКЛА, ВЯЖУЩИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЙ ОТХОД ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА – КОРРЕКТИРУЮЩАЯ ДОБАВКА ЦЕМЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ

**Борисов И.Н., д-р техн. наук, профессор,
Мандрикова О.С., аспирант**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Как известно, в настоящее время актуальным является изыскание альтернативных железосодержащих добавок к цементной сырьевой смеси в связи с дефицитом пиритных огарков, возникшим в результате изменения технологии получения серной кислоты.

Исследования, проведенные в данной области учеными [1], показывают, что перечень железосодержащих отходов, пригодных для использования в цементной сырьевой смеси, довольно велик. В качестве корректирующей добавки находят применение материалы, характеризующиеся высоким содержанием оксида железа. Заменителями пиритных огарков могут выступать, например, отходы черной металлургии. К ним относятся пыли (шламы), улавливаемые в газоочистительных устройствах мартеновского, конвертерного, доменного, электросталеплавильного и других производств, колошниковая пыль, окалина, образующаяся при горячей прокатке стальных слитков и заготовок на прокатных станах, «хвосты» обогащения железорудных предприятий, отработанные травильные растворы, являющиеся побочными продуктами металлургических, трубных и метизных производств, сталеплавильные шлаки. Также в качестве железосодержащего компонента могут использоваться медеплавильные шлаки, являющиеся отходами предприятий цветной металлургии, шламы агломерационного производства и конверторные шлаки, алюможелезистые и спековые красные шламы, отвалыные «клинкера», образующиеся при вельцевании цинкосодержащих шлаков, железосодержащие шламы предприятий химической промышленности и др.

Все вышеперечисленные материалы уже прошли промышленную апробацию, и полученные результаты свидетельствуют о том, что они могут выступать железосодержащим компонентом в цементной сырье-

вой смеси, т.к. оказывают благотворное влияние на свойства готового продукта.

В нашей работе исследовалась возможность замены пиритных огарков железосодержащим отходом феррованадиевого производства ОАО «Ванадий-Тула» (железистый концентрат), содержащим около 40% Fe_2O_3 (табл.1). Данный отход получается при выпуске феррованадия восстановлением технического пентоксида ванадия кремнием ферросилиция или алюминием в дуговой электропечи.

Химический состав пиритных огарков и отхода представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав пиритных огарков и отхода феррованадиевого производства ОАО «Ванадий-Тула»

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ППП
огарки	14,30	4,42	73,6	2,43	0,22	3,75	0,24	–	0,28	0,36	–
отход	10,70	1,82	41,03	10,66	1,35	15,20	6,67	2,67	0,01	0,01	4,25

Фазовый состав классических пиритных огарков и отхода феррованадиевого производства исследовался рентгенофазовым анализом (рис.1).

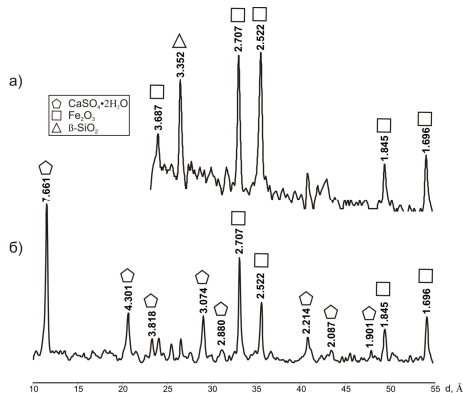


Рис. 1. Фазовый состав а) пиритных огарков б) отхода феррованадиевого производства

Из полученных данных видно, что в отличие от пиритных огарков отход феррованадиевого производства содержит не только железистую

фазу, в основном представленную гематитом Fe_2O_3 , но и сульфат кальция (двуводный гипс), который при добавлении его к сырьевой смеси в оптимальных количествах интенсифицирует процессы минералообразования. В присутствии сульфата, вносимого в клинкер гипсом, эвтектический расплав появляется при пониженной температуре и его свойства под влиянием SO_4^{2-} улучшаются: понижается вязкость и поверхностное натяжение, увеличивается скорость диффузии ионов, в соответствии с чем интенсифицируются процессы растворения C_2S и CaO в расплаве и кристаллизации из последнего C_3S [2].

Посредством магнитной сепарации было определено, что состав железистого концентрата также представлен небольшим количеством

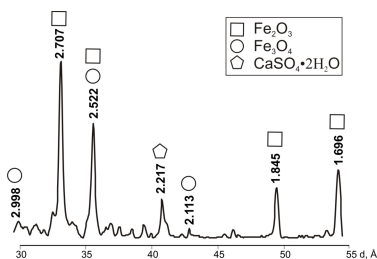


Рис. 2. Фазовый состав отхода после обработки его глицерином

магнитной фазы, идентифицировать которую с помощью данного исследования не представилось возможным из-за малого ее содержания в исследуемой навеске. Поэтому из пробы был частично удален гипс путем растворения его в глицерине. Далее проба вновь исследовалась рентгенофазовым методом, в результате чего было установлено, что магнитная фаза представлена магнетитом Fe_3O_4 (рис. 2).

Отрицательной характеристикой данного отхода является повышенное содержание в нем нежелательного оксида хрома (2,67%), который, во-первых, блокирует образование алита, тем самым снижая прочность готового продукта [3], а, во-вторых, является источником различных заболеваний. Нейтрализация оксида хрома на сегодняшний день представляется возможной благодаря использованию различных дехроматоров, таких как сульфат олова (II), сульфат железа (II), гидроксилмин (NH_2OH) и его производные, нитриты (NO_2), формальдегиды (HCOH), различные сульфиты и т.д. [4].

Так как отход ОАО «Ванадий-Тула» в достаточном количестве содержит железистую фазу, создаются предпосылки для использования его вместо традиционных колчеданных огарков.

Для изучения влияния данного отхода на качество готового продукта исследовались прочностные свойства цемента на основе сырьевой смеси с огарками (№1) и на основе смеси с железосодержащим отходом (№2) с КН=0,91. Так как, замена огарков хромсодержащим отходом феррованадиевого производства приводит к незначительному снижению прочности цементного камня, КН смеси с отходом был повышен с 0,91 до 0,93 (№3) для нейтрализации негативного влияния хрома. При

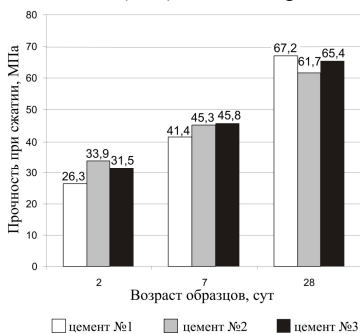


Рис. 3. Прочностные характеристики готовых цементов

этом в полученном клинкере не наблюдалось повышение содержания свободного оксида кальция, вероятно, в результате минерализующего воздействия сульфатов, содержащихся в отходе. Прочность полученных цементов представлена на рис. 3, из которого видно, что цементный камень, содержащий отход феррованадиевого производства, с КН=0,93 (№3) в 28-суточном возрасте практически достигает прочности рядового цемента (№1).

Таким образом, при дефиците пиритных огарков возможно использование железосодержащего отхода для получения качественного цементного клинкера, а также для улучшения экологической обстановки за счет утилизации отхода.

Список литературы:

1. *Жовтя, В. Н.* О нетрадиционных железосодержащих добавках для цементной промышленности / В. Н. Жовтя // Цемент. – 1994. – №1. – С. 39-43.
2. *Бутт, Ю. М.* Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев // под ред. Тимашева В.В. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
3. *Тамаш, Ф. Д.* Возможности получения клинкера с пониженным содержанием хроматов / Ф. Д. Тамаш, Л. Опоцки, Л. Шаш // Цемент и его применение. – 2010. – №4. – С. 62-66.
4. *Грикевич, Л. Н.* Снижение опасной концентрации хроматов в цементе и в изделиях на его основе / Л. Н. Грикевич, Л. А. Кройчук // НИИЦемент. – М., 2007. – 10 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА В ЦЕПНЫХ ЗАВЕСАХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Борисов И.Н., д-р техн. наук, профессор,
Москвичев Д.С., мл. научн. сотрудник,
Смаль Д.В., канд. техн. наук, мл. научн. сотрудник
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Исследованию процесса теплообмена в цепных теплообменниках вращающихся печей для обжига клинкера, их расчетам и проектированию посвящено значительное количество работ, однако до настоящего времени не существует точной методики, в соответствии с которой можно рассчитать рациональную цепную завесу.

Эффективность работы цепных теплообменников определяется интенсивностью процессов теплопередачи, аэродинамическим сопротивлением и пылевыносом из печи. Теплообмен в цепной завесе весьма сложный процесс, на который оказывают влияние конструктивные особенности цепной завесы, реологические и физико-химические свойства шлама, изменяющиеся в процессе сушки, а также непостоянные в ходе процесса состав и свойства газовой среды.

Одним из способов интенсификации процесса передачи тепла материалу является увеличение поверхности теплопередачи за счет изменения конструкции внутripечных теплообменных устройств. Цепи, устанавливаемые в горячую часть цепного теплообменника, выполняются из жаропрочной стали, цена которой в последнее время значительно возросла, поэтому существует необходимость в снижении материалоемкости цепного теплообменника.

В статье представлены результаты исследования условий работы цепей цепного теплообменника вращающейся печи для обжига клинкера. В качестве объекта исследования была выбрана горячая часть цепного теплообменника, так как здесь проходит окончательная тепловая подготовка сырьевого материала перед декарбонизацией, которая играет важную роль в дальнейшем процессе обжига клинкера. На входе в эту зону сырьевой материал находится в гранулированном либо пылевидном состоянии с влажностью 0-10% и сосредоточен в подцепном пространстве. Поэтому процесс регенеративного теплообмена происходит в системе «газовый поток» – «цепной теплообменник» – «сыпучий материал».

Для изучения процессов теплообмена в звене цепи цепного теплообменника с точки зрения его эффективности была разработана математическая модель нестационарного процесса теплопроводности, позволяющая рассчитать одномерное поле температур в сплошном цилиндре ограниченной длины. Несмотря на это допущение, позволяющее значительно уменьшить сложность расчетов, полученные данные могут быть использованы для качественной оценки процесса теплопроводности.

Первым шагом построения используемой модели является разбиение цилиндра на десять слоев и присвоение номеров центральным точкам каждого полученного слоя. Предполагается, что термические свойства каждого такого слоя сосредоточены в центральной узловой точке. Передача теплоты между узловыми точками осуществляется через узловые теплопроводящие стержни.

В нестационарном состоянии в каждой узловой точке не только происходит подвод или отвод теплоты, но и изменяется ее внутренняя энергия. Подвод тепла на границе тела осуществляется конвективным и лучистым теплообменом. Изменение внутренней энергии узловой точки слоя зависит от изменения температуры во времени, от теплоемкости материала и массы слоя.

Используемая математическая модель учитывает циклический характер работы цепного теплообменника во вращающейся печи, когда цепь часть времени находится в газовом потоке, воспринимая от него тепло, передаваемое конвекцией и излучением; а другую часть – в слое сыпучего материала, отдавая тепло конвекцией, так как материал, находящийся в слое имеет мелкую грануляцию и содержит пыль, то есть является псевдожидкостью.

Расчет значения температуры в узловой точке производился с помощью решения уравнения теплового баланса соответствующего слоя. Общая формула теплового баланса имеет следующий вид $Q_{прих} = Q_{расх} - \Delta Q$. При нагреве цилиндра для первого слоя – $Q_{прих} = Q_k - Q_{\lambda}$, для следующих слоев тепло передается только теплопроводностью. Количество теплоты, которое остается в слое определяется значением ΔQ , количество теплоты, передаваемое от одного слоя к следующему – $Q_{расх}$. Для точки, граничащей с осью цилиндра, эта величина не учитывается, потому что цилиндр является симметричным относительно оси телом, соответственно в этой точке идет только процесс накопления тепла.

При расчете процесса охлаждения цилиндра, уравнение теплового баланса для первого слоя изменяется и приобретает следующий вид $Q_{прих} = Q_k$, при этом вследствие того, что сыпучий материал имеет меньшую температуру, чем нагретая газовым потоком цепь, то направ-

ление теплового потока изменяется на противоположное. Уравнения тепловых балансов, составленные для внутренних слоев цилиндра, не изменяются.

Расчет проводился для цилиндров из конструкционной и жаропрочной сталей для периода вращения печи 50 с. На основе полученных в результате расчета данных были построены графические зависимости распределения поля температур по слоям цилиндра от времени. Вид таких зависимостей представлен на рис. 1 и 2. Графики построены для двух случаев: а – цепь находится 44 с в газовом потоке, 6 с – в материале (соответствует высоте слоя материала в печи равной 200 мм); б – цепь находится 40 с в газовом потоке, 10 с – в материале (соответствует высоте слоя материала в печи равной 600 мм). Температура газового потока в случае с конструкционной сталью – 694 °С, температура материала – 106 °С; температура газового потока в случае с жаропрочной сталью – 994 °С, температура материала – 384 °С [1].

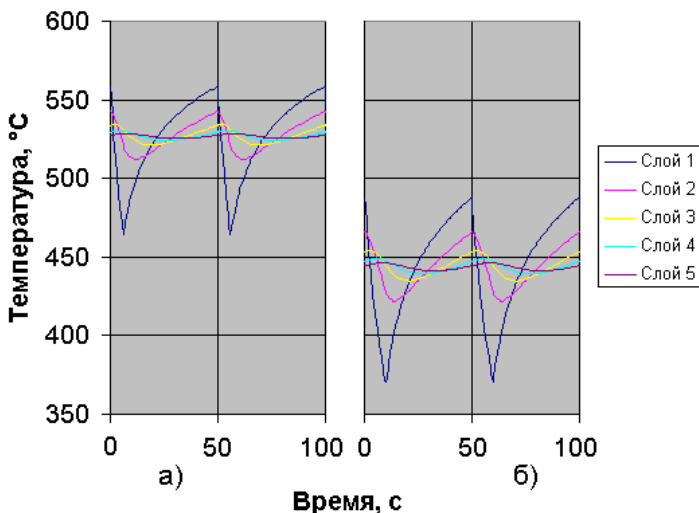


Рис. 1. Зависимости распределения поля температур по слоям цилиндра от времени для конструкционной стали (диаметр цилиндра – 25 мм, толщина слоя – 1,25 мм; слои нумеруются от поверхности к центру, показаны первые 5 слоев из 10)

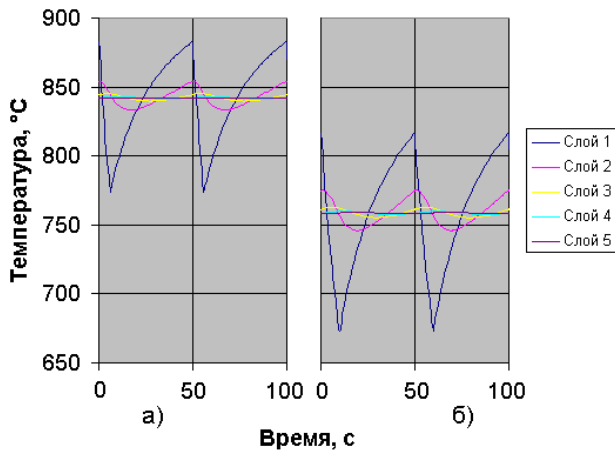


Рис. 2. Зависимости распределения поля температур по слоям цилиндра от времени для жаропрочной стали (диаметр цилиндра – 25 мм, толщина слоя – 1,25 мм; слои нумеруются от поверхности к центру, показаны первые 5 слоев из 10)

Графики изменения теплосодержания цилиндра за время одного цикла показаны на рис. 3 и 4.

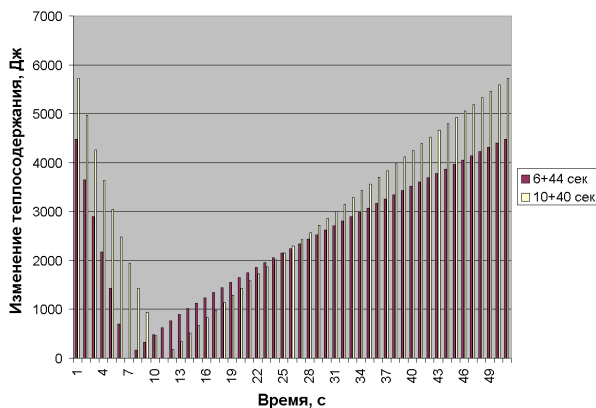


Рис. 3. Изменение теплосодержания моделируемого цилиндра во времени (конструкционная сталь)

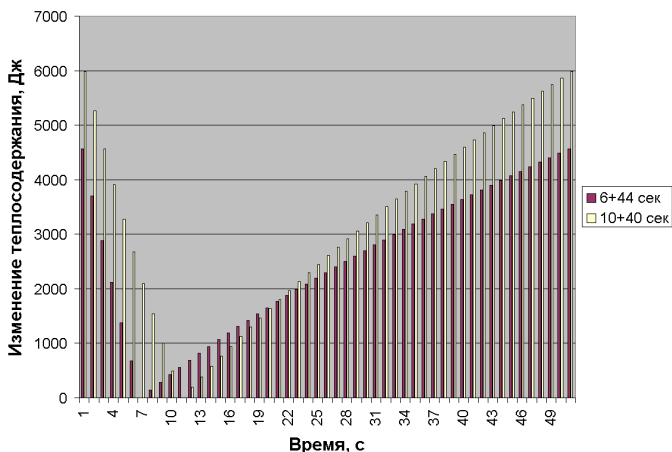


Рис. 4. Изменение теплосодержания моделируемого цилиндра во времени (жаропрочная сталь)

Результаты проведенных расчетов показывают, что при циклическом характере работы цепного теплообменника вращающейся печи для обжига клинкера с периодом цикла равным 50 с. в процессе регенеративного теплообмена в системе «газовый поток» – «цепной теплообменник» – «сыпучий материал» принимают участие только поверхностные слои звена (для конструкционной стали – 4-5 слоев, для жаропрочной – 3 слоя), то есть с точки зрения теплообмена цепи для цепного теплообменника теоретически рациональнее изготавливать из прутьев толщиной 10 мм при этом сохраняя общую площадь поверхности цепей.

Таким образом, необходимо изготавливать цепи с уменьшенной массой при неизменной площади поверхности или с увеличенной площадью поверхности при неизменной массе. Это можно достигнуть за счет изменения формы сечения звена или изготавливать их пустотелыми.

Использование цепей из звеньев с увеличенным значением удельной поверхности целесообразно в коврикном теплообменнике с обязательной апробацией образования настывлей на поверхности звеньев цепей.

ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОПРОЧНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ КИСЛОЙ ГЛИНЫ

Галактионова С.А., канд. техн. наук,
Христофорова И.А., д-р техн. наук, профессор,
Христофоров А.И., д-р техн. наук, профессор
*Владимирский государственный университет
имени А.Г. и Н.Г. Столетовых*

Химический состав сырья для производства строительного кирпича по сравнению с другими в диаграмме А.И. Августина занимает большую область, так как колеблется в широких пределах (%): SiO_2 – 45-80; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ – 8-28; Fe_2O_3 – 2-15; CaO – 0,5-25; MgO – 0,0-4; R_2O – 0,3-5; п.п.п. – 3-16 [1]. Такое сырье применяют совместно с различными добавками, которые способствуют улучшению формовочных и сушильных свойств массы, условий обжига для повышения марки готовых изделий. При условии экологической безопасности, перспективным является применение в производстве кирпича органических добавок. Так, например, синтетические смолы, моющие средства, металлические соли органических веществ могут вводиться в состав шихты для улучшения пластичности формовочной массы, повышения теплоизоляционных и огнеупорных свойств изделий [2-4]. При этом технология производства кирпича остается практически неизменной – пластическое формование или полусухое прессование.

В данной работе для производства кирпича был выбран способ полусухого прессования, который позволяет использовать малопластичные глины. Преимуществом этого способа является сокращение длительности сушки и всего производственного процесса, что делает себестоимость кирпича в 1,5-2 раза ниже себестоимости кирпича пластического формования.

Кирпич на основе кислых глин отличается пониженной усадкой. При этом отпадает необходимость в применении отошающих материалов, а значит упрощается технология и снижаются затраты на сырье. Но такое сырье из-за низкого содержания оксида алюминия имеет недостаточную пластичность, что обуславливает низкую механическую прочность изделий. Для решения этой проблемы необходимо подобрать составы, способные обеспечить устранение недостатков с сохранением преимуществ этих глин.

Целью данных исследований явилось изучение возможности модификации на макроструктурном уровне шихты для производства керамического кирпича на основе кислой глины.

В качестве основного материала применялись глина Суворотского месторождения Владимирской обл. (содержание SiO_2 : 64÷71 масс.%; Al_2O_3 : 8,7÷ 13,5 масс.%; остальное: оксиды Ca, Mg, Fe, Na, K, Fe).

Для достижения требуемых эксплуатационных характеристик можно вводить в шихту неорганические соединения и минеральное сырье. Так при проведении исследований в данной работе применялись такие добавки, как бой листового стекла [1, 5], безводный силикат натрия (далее – БСН), жидкое натрий-силикатное стекло [6]. Их введение должно было способствовать увеличению стеклофазы при термообработке образцов, что приводит к упрочнению керамического черепка.

Выбор органических добавок был обусловлен возможностью их при термодеструкции способствовать выделению высоко химически активного оксида натрия, который при вступлении в реакцию с оксидом кремния образовывал бы поверхностные тонкие слои стеклофазы.

В качестве таких веществ были выбраны не используемые ранее ионогенное ПАВ на основе талового масла (далее – ИПАВ) и продукт омыления жирных кислот NaOH в смеси с ингредиентом А и с добавлением кальцинированной соды (далее – ОНЖК).

При использовании органических веществ в керамической массе важно, чтобы выгорание коксового остатка было завершено в период, когда керамический черепок является пористым и газопроницаемым на всю толщину, чтобы образующиеся при этом газы могли свободно удаляться из толщи изделия. Если процесс уплотнения периферийной оболочки изделия опережает процесс выгорания коксового остатка, то образующиеся газы, создавая повышенное давление внутри черепка, могут вызывать деформацию изделия, а прорывы газа в отдельных местах приводят к образованию трещин. Внутри черепка в этом случае остается черная сердцевина, которая свидетельствует о наличии невыгоревшего углерода или о восстановлении оксидов железа до металлического железа [7]. Это снижает прочность изделий.

Основные этапы получения образцов для испытаний были аналогичны производственным переделам: подготовка материалов, приготовление шихты прессование изделий, сушка и обжиг сырца. Физико-механические свойства образцов определялись по стандартным методикам, установленным ГОСТ 530-2007.

В табл.1 представлены результаты определения свойств образцов, полученных с применением различных модифицирующих добавок.

В качестве первой добавки было выбрано жидкое натрий - силикатное стекло, снижающее вязкость массы. Введение этого модификатора не принесло ожидаемых результатов – прочность при сжатии значительно уменьшилась. Возможно, это объясняется тем, что для образования прочных связей на границе раздела фаз SiO_2 - Al_2O_3 и уплотнения всей системы «вода–глина–жидкое стекло» необходимы иные технологические условия, так как свойства системы обусловлены темпом нагревания [8].

Введение стеклобоя привело к снижению плотности и повышению прочности при сжатии. Увеличение количества стеклофазы способствовало уплотнению материала и ускорило процесс спекания вследствие стягивания частиц и слияния их под действием сил поверхностного натяжения. Снижение плотности происходит за счет образования крупных пустот и из-за возникновения капиллярной пористости затвердевшего стекла при дальнейшей термической обработке. Однако, повышение прочности при сжатии наблюдаются лишь при добавлении большого количества боя стекла (до 10%), что, учитывая относительно высокую его стоимость и необходимость дополнительного измельчения, требует дополнительных капиталовложений в существующие производства.

При использовании безводного силиката натрия удовлетворительные результаты получены не были – при невысокой концентрации вводимой добавки (до 5%) свойства практически не изменялись и наблюдалась деформация образцов. Исходя из этого, был сделан вывод о необходимости поиска новых модифицирующих добавок, способных не только повысить эксплуатационные характеристики, но и улучшить состояние поверхности керамического кирпича. В качестве таких добавок было решено применять поверхностно-активные вещества, которые смогли бы обеспечить выполнение этих требований.

Табл. 1

Характеристика свойств керамического кирпича при введении различных добавок

Добавка	Свойство	ρ , кг/м ³	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	W , %	$P_{\text{о}}$, %
Немодифицированный кирпич [9]		1900	17	14	27
Жидкое стекло		1700	9	18	30
Стеклобой		1880	35	14	27
БСН		1850	19	15	27
ИПАВ		1905	33	14	27
ОНЖК		1900	26	14	26

Из табл.1 мы видим явное преимущество образцов, содержащих в своем составе ИПАВ. Улучшение свойств можно объяснить тем, что благодаря присутствию в воде ПАВ понижается поверхностное натяжение раствора, что улучшает смачивание поверхности. Это способствует проникновению жидкости в мельчайшие пустоты, в которые чистая вода проникнуть не может. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц, создают хорошо гидратированный адсорбционный слой, что обуславливает возникновение раскливающего давления. Это способствует гомогенизации смеси [10].

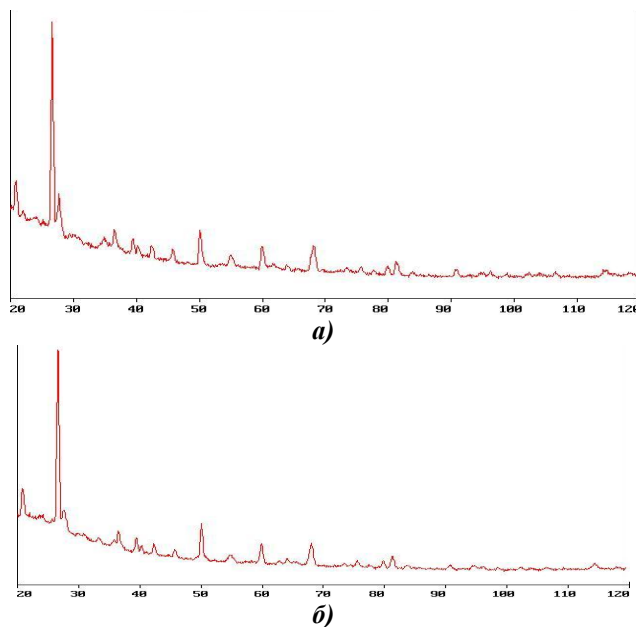


Рис.2. Кривые рентгенофазового анализа для составов: а) глина Суворотского месторождения; б) керамика на основе данной глины с модификатором ОНЖК ($t_{обж}=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

При использовании ОНЖК прочностные характеристики полученных образцов оказались хуже, чем в случае ИПАВ, но значительно лучше по сравнению с базовым кирпичом. Кроме того, отличительной особенностью этой добавки является способность не прекращать свое действие при пониженной температуре (до $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$), тогда как примене-

ние ИПАВ требует подогрева шихты до 30÷40 °С. Улучшение характеристик объясняется теми же закономерностями, что и в случае с ИПАВ.

Рентгенофазовый анализ необожженной глины и модифицированного добавкой ОНЖК кирпича (рис.2) не показал различия в их фазовом составе.

Таким образом, в ходе исследований установлена возможность улучшения физико-механических характеристик керамического кирпича на основе тощей глины путем модификации шихты продуктом омыления натриевых жирных кислот. Состав на его основе может быть рекомендован для промышленного использования в производстве стеновых материалов.

Список литературы:

1. *Августиник, А. И.* Керамика. 2-е изд., перераб. и доп. - Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
2. Пат. 4148662 США, МПК С04В33/13. Состав и способ производства кирпича / *Haggis J., Mol Peter L.* - № 4148662; Оpubл. 10.04.1979.
3. Пат. 627477 Великобритания, МПК С04В33/13. Усовершенствование производства кирпичей, плитки, фаянса и других керамических изделий / *Victor Weinberg* - № 627477; Оpubл. 10.08.1949.
4. Пат. 2002-137958 Япония, МПК С04В33/13. Добавки для производства кирпича / *Matsumoto Nobuo, Handa Eiichi, Kaneda Yoshiro* – № 2002-137958; Оpubл. 14.05.2002.
5. *Бобкова, Н. М.* Общая технология силикатов / *Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова, Т. С. Куницкая* // Под общ. ред. Н.М. Бобковой. – Минск: Высшая школа, 1987. – 288 с.
6. *Канаев, В. К.* Новая технология строительной керамики / *В. К. Канаев* // – М.: Стройиздат, 1990. – 263 с. ISBN 5-274-00464-4.
7. *Роговой, М. И.* Технология искусственных пористых заполнителей и керамики // – М.: Стройиздат, 1974. – 315 с.
8. *Корнеев, В. И.* Жидкое и растворимое стекло / *В. И. Корнеев, В. В. Данилов* // – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с. ISBN 5-87897-27-9.
9. *Христофоров, А. И.* Зависимость свойств керамических изделий от состава и технологических параметров / *А. И. Христофоров, С. А. Ястребова* // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 9. – С.32-36.
10. *Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии / *С.С. Воюцкий* // – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

ВЛИЯНИЕ KCl И NaCl НА ПРОЦЕССЫ КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ И КАЧЕСТВО ЦЕМЕНТА

Ермоленко Е.П., научн. сотрудник,
Класен В.К., д-р техн. наук,
Новоселов А.Г., научн. сотрудник

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

Избыток щелочей R_2O ($R=K, Na$) в сырьевой шихте затрудняет образование основного клинкерного минерала алита C_3S и отрицательно влияет на качество готового продукта – цемента и бетона [1]. Так, в присутствии R_2SO_4 синтез алита затруднен, и при определенных условиях C_3S вообще не образуется [2]. Щелочи поступают во вращающуюся печь с алюмосиликатным компонентом, например, с полевыми шпатами $(Ca,R_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, а также в виде растворимых солей RCl и R_2SO_4 . Высокая летучесть и растворимость способствуют широкому распространению щелочных хлоридов в природе, благодаря чему мельчайшие кристаллики KCl и $NaCl$ являются обычными составными частями включений в различных минералах [3]. Следовательно, щелочные хлориды в качестве небольшой примеси почти всегда присутствуют в сырьевой смеси и, попадая во вращающуюся печь, в результате непрерывной циркуляции накапливаются в ней.

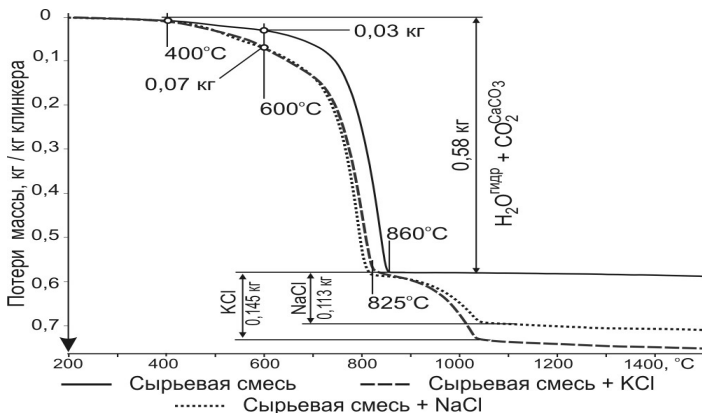


Рис.1. Особенности процессов дегидратации глины, диссоциации $CaCO_3$ и возгонки летучих примесей при нагревании сырьевой смеси с KCl и $NaCl$

Данные о влиянии щелочных хлоридов на процессы клинкерообразования весьма противоречивы и, как правило, не учитывают их возгонку и наличие в материале на различных стадиях обжига клинкера [4...6]. В связи с вышесказанным, целью данной работы является установление особенностей клинкерообразования в смесях с добавками KCl и NaCl с учетом возгонки этих примесей и их влияния на качество цемента.

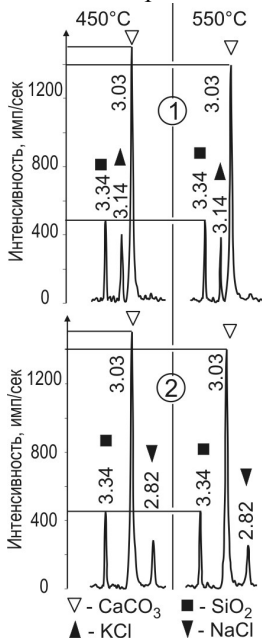


Рис.2. Влияние KCl (1) и NaCl (2) на процессы минералообразования сырьевой смеси в интервале 450...550°C

прецизионном приборе по изменению массы при нагревании до 1500°C образцов из сырьевой смеси Старооскольского завода, в которую вводили KCl и NaCl в количестве, соответствующем 4% Cl⁻ (рис.1). Масса сырьевой смеси во всех пробах была одинакова.

Приведенные данные свидетельствуют, что в интервале 400...600°C в бездобавочном шламе вследствие дегидратации глинистых минералов теряется 0,03 кг воды (H₂O^{гидр}) на кг клинкера, что соответствует расчетным значениям гидратной воды в сырьевой смеси. В присутствии же KCl и NaCl потеря массы составляет 0,07 кг, следовательно, в смесях со щелочными хлоридами на стадии дегидратации глинистых минералов

Ранее показано [7], что в системе CaCO₃-RCl не протекают обменные реакции. В то же время щелочные хлориды интенсифицируют выделение CO₂ из этой системы, однако начало диссоциации как чистого CaCO₃, так и с добавкой RCl наступает одновременно с 630°C. В сырьевой же смеси присутствует глинистый компонент, который совместно с хлоридами способен оказать влияние на диссоциацию CaCO₃.

Действие щелочных хлоридов на дегидратацию глины, диссоциацию CaCO₃ и их возгонка оценивались комплексным термическим анализом на

избыточная потеря массы сверх количества гидратной воды равна 0,04 кг/кг клинкера, что, предположительно, обусловлено выделением CO_2 в результате реакции карбоната кальция с глинистой составляющей шихты. Действительно, потери массы до $\sim 825^\circ\text{C}$ при добавке NaCl и KCl соответствуют расчетному количеству CO_2 в смеси ($\text{CO}_2^{\text{CaCO}_3} = 0,55$ кг/кг клинкера). Возгонка же хлоридов происходит после диссоциации CaCO_3 , что подтверждается дальнейшим уменьшением массы, соответствующей исходному содержанию щелочных хлоридов в смесях (0,145 и 0,113 кг/кг клинкера).

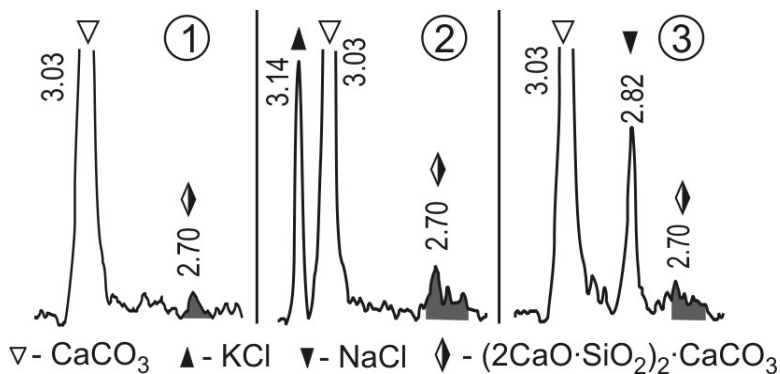


Рис. 3. Образование спуррита при 700°C в бездобавочной сырьевой смеси (1) и с добавкой KCl (2) и NaCl (3)

Таким образом, можно достаточно обоснованно утверждать, что в температурном интервале $400\dots 600^\circ\text{C}$ избыточная потеря массы связана с выделением CO_2 .

Чтобы установить причину более ранней диссоциации CaCO_3 , проводился рентгенофазовый анализ данных смесей при 450 , 550 и 700°C . Приведенные данные свидетельствуют (рис.2), что при 550°C во всех случаях наблюдается уменьшение интенсивности отражения CaCO_3 ($3,03 \text{ \AA}$), и отсутствует пик CaO . В то же время величина пика SiO_2 ($3,34 \text{ \AA}$) остается неизменной. В связи с тем, что общая потеря массы до 600°C составила 7% , то пик SiO_2 должен был бы пропорционально увеличиться. Следовательно, неизменность отражения кремнезема при относительном уменьшении отражения карбоната кальция и отсутствии

оксида кальция, свидетельствует о взаимодействии глины и карбонатного компонента. Действительно, при 700°C в смесях с хлоридами наблюдаются (рис.3) отражения спуррита $2C_2S \cdot CaCO_3$ (2,70 Å), что подтверждает возможность образования двухкальциевого силиката в ранее указанном температурном интервале.

На рисунке 1 показано, что KCl и NaCl практически полностью возгоняются до 1230°C, что также подтверждено химическим анализом. В клинкерах, обожженных при 1450°C с выдержкой 40 минут, содержится 0,12% K₂O, 0,24% Na₂O и менее 0,01% хлора. Следовательно, щелочные хлориды, введенные в сырьевую смесь и практически отсутствующие в клинкере, не должны были оказать влияния на синтез алита C₃S и прочностные свойства цемента.

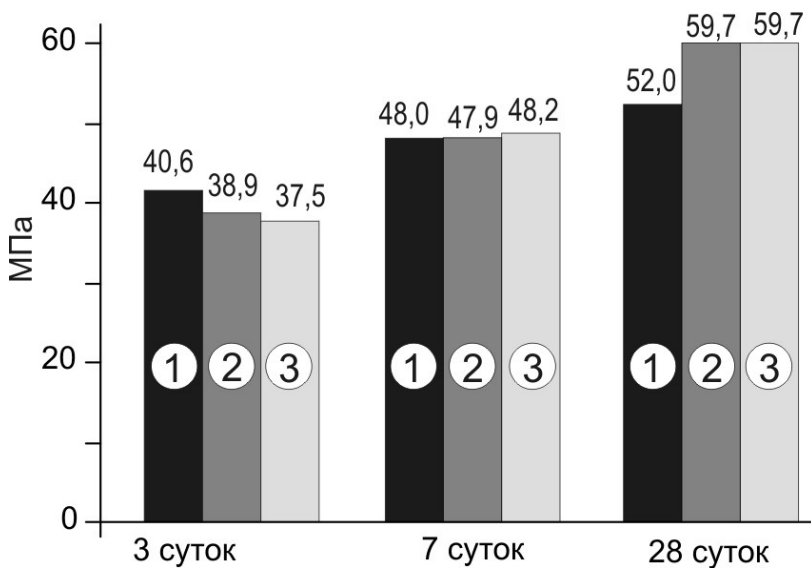


Рис.4. Активность клинкера, полученного из шлама без добавки(1) и с добавками KCl (2) и NaCl (3)

Однако, результаты физико-механических испытаний цементов свидетельствуют (рис. 4), что при добавке сырьевых хлоридов прочностные свойства цемента несколько снижаются в 3 суток и повышаются в 28 суток твердения.

Для выяснения этого аномального явления проводились рентгенофазовый (рис.5) и петрографический анализы клинкера. Рентгенограммы клинкеров, обожженных при 1450°C, свидетельствуют, что с введением щелочей несколько увеличиваются отражения алюмоферритов кальция (2,65 Å) и уменьшаются отражения C_3A (2,69 Å), вероятно, в результате протекания реакции $C_4AF + C_3A \rightarrow C_6A_2F + CaO$. Выделившийся CaO повышает содержание алита.

Петрографический анализ показал, что введение щелочных хлоридов изменяет микроструктуру клинкера: увеличивается на ~10% доля мелких (<15 мкм) и на ~15% доля крупных (> 30 мкм) кристаллов алита.

Вероятно, причиной понижения прочности цемента в ранние сроки твердения является снижение количества C_3A . В дальнейшем процессы гидратации и твердения протекают по аналогии с твердением смешанного цемента, состоящего из двух клинкеров с мелкой и крупной кристаллизацией алита [8]. Мелкие кристаллы алита при гидратации создают большое количество центров кристаллизации гидратных фаз, равномерно распределенных по всему объему, и совместно с гидратацией крупных кристаллов обеспечивают рост прочности цемента в более поздние сроки. Именно особенностью микроструктуры клинкеров, синтезированных из шлама с добавками KCl и $NaCl$, может быть объяснено повышение прочности цемента в 28 суток.

Выводы

1. Особенность влияния KCl и $NaCl$ на процессы клинкерообразования заключается в интенсификации под действием щелочных хлоридов взаимодействия между глинистыми минералами и карбонатом кальция ниже температуры разложения чистого $CaCO_3$, а также практически полной их возгонке до начала реакции алитообразования.

2. Следствием интенсифицирующего действия щелочных хлоридов на ранних стадиях минералообразования является формирование

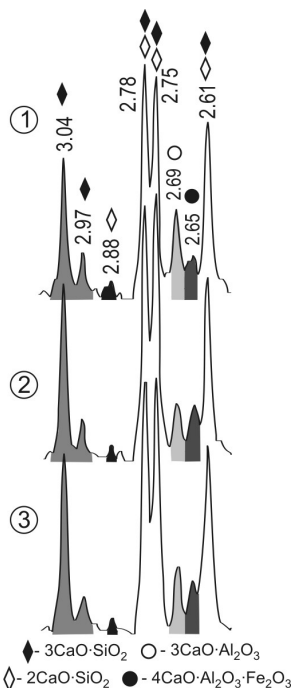


Рис. 5. Изменение фазового состава клинкера (1), обожженного при 1450°C, под влиянием KCl (2) и $NaCl$ (3)

микроструктуры клинкера, отличающейся повышенным содержанием мелких и крупных кристаллов алита, гидратация которых обеспечивает большое количество центров кристаллизации гидратных фаз, равномерно распределенных по всему объему, и повышение в 28 суток прочностных свойств цемента.

Список литературы:

1. *Бутт, Ю. М.* Портландцементный клинкер / Ю. М. Бутт, В. В. Тишев.– М.: Стройиздат, 1967. – 276 с.
2. *Классен, В. К.* Обжиг цементного клинкера / В. К. Классен. – Красноярск: Стройиздат, 1994. – 322 с.
3. *Годовиков, А. А.* Минералогия / А. А. Годовиков //– М.: Недра, 1983. – С. 612–615.
4. *Розов, М. Н.* Интенсификация производства клинкера во вращающихся печах / М. Н. Розов, Б. И. Нудельман, И. Т. Уварова // Цемент. – 1961. – №5. – С.14–15.
5. *Волконский, Б. В.* Минерализаторы в цементной промышленности / Б. В. Волконский, П. Ф. Коновалов, С. Д. Макашев // – М.: Промстройиздат, 1964. – 140 с.
6. *Торопов, Н. А.* О механизмах действия щелочных минерализаторов на диссоциацию карбоната кальция / Н. А. Торопов, И. Г. Лугинина // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1969. – Т.V.– №5. – С. 917–920.
7. *Классен, В. К.* Взаимодействие в системах карбонат кальция – щелочные хлориды / В. К. Классен, Е. П. Ермоленко, А. Г. Новоселов // Техника и технология силикатов. – 2009. – №4.– С. 7–16.
8. *Журавлев, П. В.* Синтез низкоосновного малоэнергоемкого клинкера с использованием шлаков и получение высококачественного смешанного цемента / П. В. Журавлев, В. К. Классен, А. Н. Классен // Известия вузов. Строительство. – 2000. – №10. – С.40–44.

ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

**Зайцев С.В., аспирант,
Евтушенко Е.И., д-р техн. наук, профессор,
Дороганов В.А., канд. техн. наук, доцент,
Нарцев В.М., канд. техн. наук**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Возрастающие требования к качеству продукции и снижению эксплуатационных затрат диктуют необходимость улучшения механических и эксплуатационных свойств огнеупорных материалов металлургических и тепловых агрегатов, поэтому возникает необходимость придания им дополнительных свойств и, в частности, за счет создания защитных модифицирующих покрытий.

Развитие высоких технологий открывает новые возможности создания специальных керамических композитов, например, за счет синтеза эффективных 2D- и 3D-наноструктурированных композиционных покрытий. Наиболее перспективными в этом отношении являются вакуум-плазменные технологии, основанные на использовании магнетронного распыления [1]. Использование таких приемов позволяет наносить модифицирующие покрытия из металлов, неметаллов, оксидов, нитридов, карбидов и т.д. на керамические и огнеупорные изделия.

Весьма интересным в этом плане является исследование поверхностной модификации огнеупорных материалов с целью снизить их смачиваемость агрессивными расплавами и тем самым увеличить стойкость к коррозии.

Проведены исследования механизма формирования, структуры и свойств покрытий на высокоглиноземистые огнеупоры, синтезированные из высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии (ВКВС) [2, 3] муллитокорундового состава, со следующими физико-механическими характеристиками: огневая усадка – 1,5-2,0%, открытая пористость – 16,6-16,9%; закрытая пористость – 0,45-0,5%; кажущаяся плотность – около 2650 кг/м³; прочность на изгиб – более 35 МПа.

Напыление модифицирующих покрытий на основе титана, циркония, а также их оксидов, нитридов и карбидов, проводили в вакуумной установке «UniCoat 200». В качестве реакционных газов использовались азот, метан, диоксид углерода и кислород. При использовании смеси

азота и кислорода были нанесены 3D-композитные покрытия на базе оксинитридов титана. Образцы с 2D-композитными покрытиями получены последовательным нанесением слоев нитридов и оксидов титана. Режимы напыления соединений титана и циркония представлены в работе [4,5]. Одновременно с керамической подложкой устанавливались специальные покровные стекла. С их помощью весовым методом оценивалась толщина покрытий, а также производился анализ фазового состава наносимого материала. Толщина полученных покрытий, определенная весовым методом, составила 150-260 нм.

В структурном отношении большинство покрытий имеет преимущественную ориентированность, о чем свидетельствует отсутствие ряда

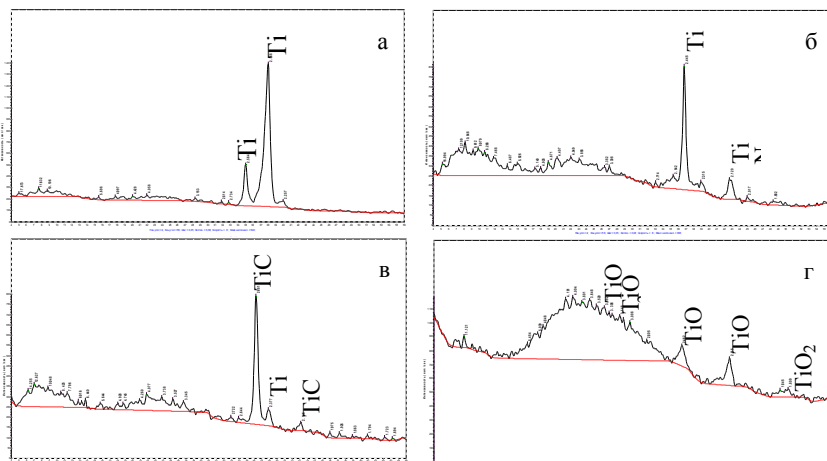


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий на основе титана: а) Ti; б) TiN; в) TiC; г) композиционное 2D- покрытие TiN-TiO₂

рефлексов на дифрактограммах стекол с покрытиями (рис. 1, 2). Покрытие TiN-TiO₂ большей частью аморфно, о чем свидетельствует интенсивное гало (рис. 1 б). Причиной этого может являться несогласованность элементарных ячеек TiO₂ и TiN. Определить степень аморфности покрытий на основе нитридов, карбидов, а также ZrO₂, по площади гало (рис. 1 б, в, рис. 2 б-г) достаточно сложно из-за возможного наложения отражения от аморфной стеклянной подложки.

Оценку смачиваемости поверхности синтезированных образцов расплавами шлака и коричневого стекла проводили по значению краевого угла смачивания, который определяли по фотографиям «сидячей капли» в температурном диапазоне от 800 до 1400°С. Указанные расплавы моделируют расплавы металлургической и стекольной промышленности. Во всех испытаниях масса капли расплава составляла 2,0 г.

Влияние состава покрытий на их смачивание силикатными расплавами демонстрируют рис. 3 и 4. В шлаковом расплаве в наименьшей степени смачивается покрытия на основе оксинитрида титана и карбида титана, в расплаве боросиликатного стекла – титановое покрытие и 2D-композитное покрытие, состоящего из слоев нитрида и оксикарида титана.

Достаточно большой угол смачивания титанового покрытия обусловлен, как высокой плотностью упаковки атомов в плоскостях (002),

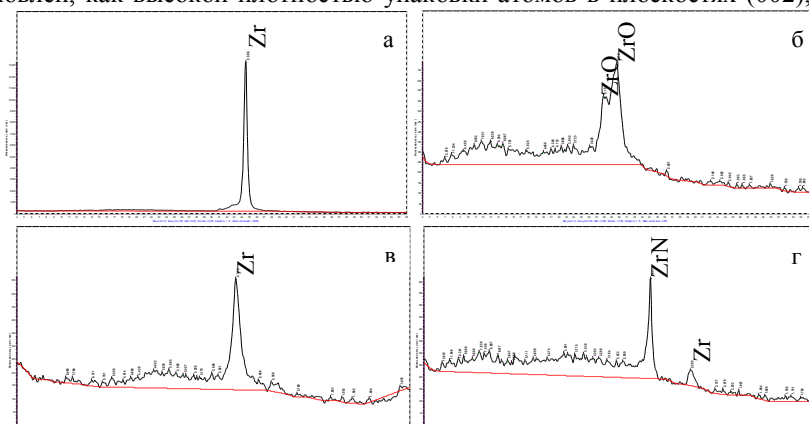


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий на основе циркония: а) Zr; б) ZrO₂; в) ZrC; г) ZrN.

так и различием в типе связей между атомами в покрытии и силикатном расплаве. В оксинитридном покрытии (рис. 3 а), вероятно, происходит частичное растворение поверхности до наиболее устойчивых областей и образование в местах разъедания высоковязкого расплава (или тугоплавких титанатов кальция) с высоким поверхностным натяжением.

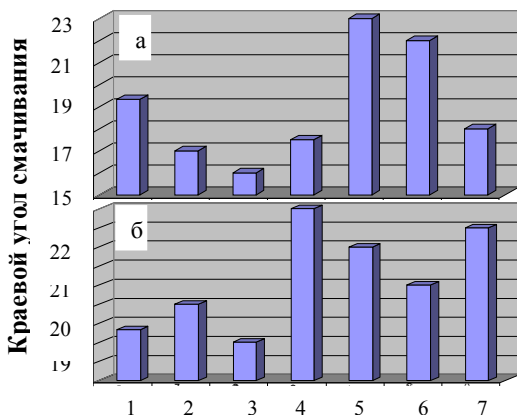


Рис. 3 Диаграммы значений краевого угла смачивания расплавом шлака (а) и стекла (б) при конечной температуре 1400°С образцов с покрытием и без него: 1 – без покрытия, 2 – нитрид титана, 3 – 2D-композитное покрытие TiN (азот) -TiO₂ (кислород), 4 – 3D-композитное покрытие – TiN/TiO₂ (смесь азота и кислорода), 5 – титан, 6 – 2D-композитное покрытие TiN (азот)-TiO₂ (диоксид углерода), 7 – карбид титана.

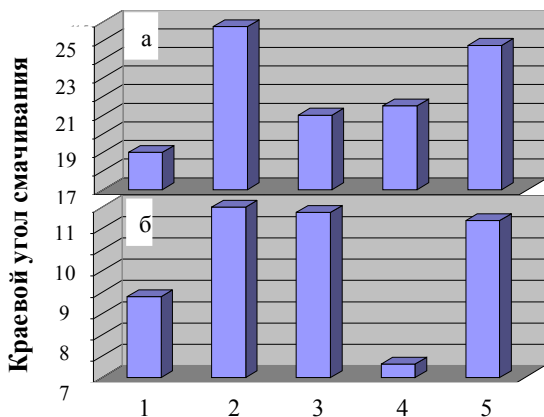


Рис. 4. Диаграммы значений краевого угла смачивания расплавом шлака (а) при конечной температуре 1400°С и стекла (б) и при конечной температуре 1200°С образцов с покрытием и без него: 1 – без покрытия, 2 – цирконий, 3 – ZrO₂, 4 – ZrC и 5 – ZrN.

Карбид титана в обоих случаях смачивается хуже, чем нитрид, что согласуется с повышенной долей наиболее плотных плоскостей (111)

для TiC, выходящих на поверхность. Характер изменения угла смачивания в зависимости от типа покрытия (рис. 4) аналогичен изменению плотности соответствующих фаз, что свидетельствует о преимущественном влиянии геометрических параметров, по сравнению с химическим взаимодействием между расплавом и покрытием. При близких атомных структурах нитрида и карбида циркония, отличие в углах смачивания (рис. 4 б) может быть связано с частичным растворением водорода в покрытии.

Таким образом, чем больше концентрация кристаллографических плоскостей и выше плотность упаковки атомов в них, тем меньше смачиваемость покрытий. В целом, при службе огнеупоров в условиях контакта с расплавами боросиликатных стекол предпочтительно использовать покрытия на основе Ti, Zr, ZrO₂ или ZrN. В случае шлаковых расплавов огнеупоры целесообразно покрывать Ti-O-N, Zr или ZrN. Данные покрытия позволяют увеличить срок службы применяемых огнеупоров.

Исследования проведены в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Список литературы:

1. *Агабеков, Ю. В.* Несбалансированные магнетронные распылительные системы с усиленной ионизацией плазмы / Ю. В. Агабеков, А. М. Сутырин // Труды постоянно действующего научно-технического семинара. «Электровакuumная техника и технология», Москва: 1999. 102-108 с.
2. *Пивинский, Ю. Е.* Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. Том I. – С.-Петербург: Стройиздат СПб., 2003. – 544 с.
3. *Пивинский, Ю. Е.* Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Том II. – С.-Петербург: Стройиздат СПб., 2003. – 688 с.
4. *Зайцев, С. В.* Особенности формирования нитридных и оксидных модифицированных пленок титана на поверхности керамики / С. В. Зайцев, И. Ю. Морева, Е. И. Евтушенко // XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Санкт-Петербург, 26-28 апреля 2010г. – СПб.: Издательство «Адмирал», 2010. – 25 с.
5. *Дороганов, В. А.* Модификация огнеупорных керамических композитов покрытиями на основе соединений титана и циркония / В. А. Дороганов, В. М. Нарцев, С. В. Зайцев, С. Ю. Коломыцева, Е. И. Евтушенко // Новые огнеупоры. 2011. – №7. – С. 37 – 42.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ СУЛЬФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III) НА АКТИВАЦИЮ НЕРАСТВОРИМОГО АНГИДРИТА

Клименко В.Г., канд. техн. наук, доцент
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Режим термообработки, определяющий состав, структуру и степень дегидратации солей, заметно влияет на характер последующей гидратации сульфата кальция различного происхождения [1,2]. Естественно предположить, что и соли – активаторы твердения вяжущих также будут менять состояние и способность активировать систему в зависимости от режима их термообработки.

В связи с этим целью представленной работы было получение катализаторов кислотно-основного типа на основе дегидратированных сульфатов алюминия и железа (III).

Проведенные нами исследования показали, что предварительная термообработка влияет на степень гидролиза кристаллогидратов в смеси с нерастворимым ангидритом (CaSO_4 II). При этом особенно заметные изменения ее наблюдаются для слабо гидролизующихся солей. На соли, сильно гидролизующиеся и не подвергающиеся гидролизу, термообработка влияет в меньшей степени.

Так, предварительная термообработка сульфатов алюминия, железа (III) и меди (II) практически не влияет на величину pH суспензий CaSO_4 II с ними: это обусловлено высокой степенью гидролиза ($\text{pH} = 2,5\text{--}5,2$) солей, сохраняющейся независимо от термообработки. Однако значения pCa суспензий сульфата кальция в присутствии этих солей не постоянны; наибольшее значение pCa (3,6–4,0) отмечено для сульфата железа (III). Увеличение растворимости сульфата кальция наблюдается в присутствии сульфата алюминия, термообработанного при 300 °С, и сульфата железа (III), термообработанного при 200 °С.

Обжиг сульфата алюминия при температуре выше 300 °С позволяет удалить всю кристаллизационную воду, при 200 °С остается до 6,5 мас. % воды; при 920...933 °С идет разложение соли.

При последующем затворении обожженных проб количество гидратной воды меньше. Для проб, термообработанных при 200...300 °С оно равно 40,4–40,8 мас. %; а для проб, термообработанных при 400...650 °С – 41,62–42,93 мас. %. Потери гидратной воды, слабо связанной с сульфатом алюминия (эндозффект на термограммах при 160

°С) при увеличении температуры обжига с 200 до 650 °С уменьшаются с 35,35 до 33,33 мас. %. На кривых DTG это отражается в увеличении эндозффекта при 290...310 °С и уменьшении эндозффекта при 125...220 °С. В связи с этим кристаллизационная вода будет легче удаляться из сульфата алюминия, обожженного при 150...200 °С. Активирующие свойства таких образцов выше и достигают максимума при 200 °С. Прочность CaSO₄ II с 2%-ной добавкой обожженного при 200 °С активатора, составляет 36,7 МПа; для образцов с необработанным активатором – 28,7 МПа. Для дериватограмм проб CaSO₄ II с добавками сульфата алюминия характерно наличие одного эндозффекта при 132...140 °С, второй эндозффект либо отсутствует, либо прослеживается слабо. Количество гидратной воды через 7 суток твердения составляет 13 мас. %. Полное обезвоживание кристаллогидрата приводит к ухудшению активирующей способности сульфата алюминия.

Полное обезвоживание сульфата железа (III) наступает при температуре выше 550 °С и идет с разложением соли. Частичное обезвоживание не нарушает координации воды в кристаллогидрате сульфата железа (III). Обжиг сульфата железа (III) при 300...400 °С приводит к тому, что при последующей гидратации молекулы воды координируются в его внешней сфере. Усиление связи молекул воды и катионов комплекссообразователя сопровождается смещением эндозффектов при 150 и 200 °С. Такой вывод следует из рассмотрения количества гидратной воды, присоединенной обезвоженными формами сульфата железа (III) (табл.).

Таблица

Влияние предварительной термообработки сульфата железа (III) на количество присоединенной гидратной воды

№ п/п	Температура предварительной термообработки, °С	Количество гидратной воды в интервале температур, %		
		до 340 °С	выше 340 °С	общее
1.	-	24,00	13,00	37,00
2.	200	15,00	13,00	28,00
3.	300	18,20	15,13	33,30
4.	400	31,15	-	31,15
5.	500	27,00	-	27,00

Изменение структуры аквакомплекса соли после обжига приводит к изменению ее активирующей способности. Результаты физико-

механических испытаний показывают, что максимальную прочность (40 МПа) имеют образцы CaSO_4 II с добавкой сульфата железа (III), термообработанного при 200 °С. Для сравнения, прочность CaSO_4 II с добавкой сульфата железа (III), не подвергнутого термообработке, составляет 21 МПа. В целом зависимость $R_{\text{сж}}$ от условий термообработки для сульфатов алюминия и железа (III) аналогична.

Для осуществления быстрой гидратации CaSO_4 II до гипса необходимо, чтобы величина рН среды твердеющей системы находилась в интервале 5,3–5,7. Это область устойчивого существования $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; при меньших значениях рН среды устойчивой фазой является CaSO_4 III. Именно таков состав систем CaSO_4 II в присутствии хорошо гидролизующихся сульфатов алюминия и железа (III); эндоэффект на термограммах продуктов гидратации CaSO_4 II активированного ими при 140...150 °С соответствует образованию CaSO_4 III.

Таким образом, предварительная термообработка влияет на активность кристаллогидратов в реакции гидратации CaSO_4 II, определяющей механическую прочность продуктов. Активирующая способность сульфатов алюминия и железа (III) максимальна при частичном обезвоживании солей. Полное обезвоживание их приводит к падению прочности вяжущих. Продукты частичной дегидратации кристаллогидратов сульфатов алюминия и железа (III) обладают заметной кислотностью с силой центров на уровне сорбированных твердой фазой сильных кислот.

Список литературы:

1. *Клименко, В. Г.* Влияние природы гипсового сырья на активность продуктов его термообработки / В. Г. Клименко, А. Н. Володченко // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 42. – Вып. 4. – С. 42–46.
2. *Клименко, В. Г.* Влияние структурных преобразований в природном гипсе при его обжиге до 1000 °С на поверхностные активные центры / В. Г. Клименко // Изв. вузов. Строительство. – 2000. – № 10. – С. 65–70.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРАТАЦИИ ОСНОВНЫХ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Клименко В.Г., канд. техн. наук, доцент
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Важной особенностью современного развития строительной индустрии является широкое использование для строительных работ сухих строительных смесей (ССС). Это готовые к применению смеси вяжущего вещества (портландцемент, строительный гипс, известь, полимерные вяжущие), заполнителей (крупных, мелких), наполнителей (тонкодисперсных порошков) и различных добавок. В странах Западной Европы производство и применение СССР в строительстве носит массовый характер. Причем, наибольшие объемы потребления приходятся на штукатурные и кладочные смеси, в несколько меньших объемах выпускаются плиточные и шпаклевочные составы, наливные полы. В России объем потребления сухих смесей ниже, но имеет устойчивую тенденцию к росту. Темпы роста потребления СССР составляют 10–15 % в год.

Что касается структуры производства по виду вяжущего, то наибольший сегмент в производстве занимают СССР на цементной основе (около 58%), несколько меньше – СССР на гипсовой основе (38%). Смеси на полимерной основе в структуре российского производства СССР занимают около 3%. Помимо увеличения объема потребления смесей, меняется и структура спроса: в последние годы заметно увеличилась доля рынка, занимаемая СССР на гипсовой основе, постепенно сокращается доля клеев для керамической плитки, растет спрос на ровнители для пола.

Для дальнейшего наращивания объемов применения СССР в нашей стране значительный практический интерес представляет расширение их номенклатуры, повышение качества и эффективности производства, более широкое использование отечественных химических добавок. Одним из путей решения данных задач является разработка и внедрение в производство оперативных методов контроля процессов, происходящих в твердеющих системах, что позволит прогнозировать их свойства и проектировать составы СССР. Особенно это относится к наиболее важной части СССР – вяжущим веществам. Вяжущие вещества гидратационного твердения (портландцемент, магнезиальные и гипсовые вяжущие) ведут себя подобно слабым электролитам, что подтверждается

экспериментально при наблюдении за кинетикой изменения рН и рСа [1,2], электропроводности, удельного сопротивления и тепловыделения [3,4] их суспензий. В отличие от классических электролитов такие электролиты со временем твердеют и превращаются в камень.

При гидратации портландцемента происходит растворение и гидролиз основных клинкерных минералов и кристаллизация образующихся продуктов, что приводит к изменению ионного состава твердеющей композиции. Дисперсная среда, образованная портландцементом, может служить достаточно надежным источником информации о процессах твердения и структурообразования искусственного каменного материала, что важно при проектировании ССС.

В связи с этим, в работе с помощью потенциометрического метода изучена кинетика гидратации чистых клинкерных минералов (C_3S (алит), C_2S (белит), C_3A и C_4AF) и портландцемента ЗАО "Белгородский цемент".

В качестве метода исследований выбрана потенциометрия, позволяющая на наш взгляд наиболее полно отображать процессы, происходящие в вяжущих гидратационного твердения. Измерения выполняли в суспензиях с $V/\Gamma=12,5$, с применением стеклянного электрода, так как он характеризует изменение активности водородных ионов и почти не меняет потенциала при изменении концентрации других ионов. Процесс проводили в кинетическом режиме при перемешивании суспензий магнитными мешалками со скоростью 300 об/мин при температуре $20\pm 0,5$ °С. Для приготовления суспензий вяжущих использовали дегазированную дистиллированную воду с $pH=7$.

В соответствии с современными представлениями портландцемент вступает в химическое взаимодействие сразу же с момента затворения его водой. В течение первых 30-40 мин идет интенсивный процесс гидролиза и гидратации клинкерных минералов и возрастает величина рН цементного теста. Но через 30-40 мин скорость изменения рН уменьшается, наступает индукционный период, характеризующийся малым тепловыделением, образованием коагуляционной структуры, отложением коагуляционных частиц на подложке вяжущего. Это приводит к экранированию зерен цемента и замедлению гидратации. Как показали проведенными нами исследования, продолжительность индукционного периода у различных видов цементов различная и может быть сокращена повторным механическим перемешиванием в оптимальное время. Потенциометрические кривые различных видов портландцемента отличаются друг от друга величиной и продолжительностью индукционного периода и положением максимумов.

Установлено (рис.), что активность клинкерных минералов при гидратации изменяется по-разному.

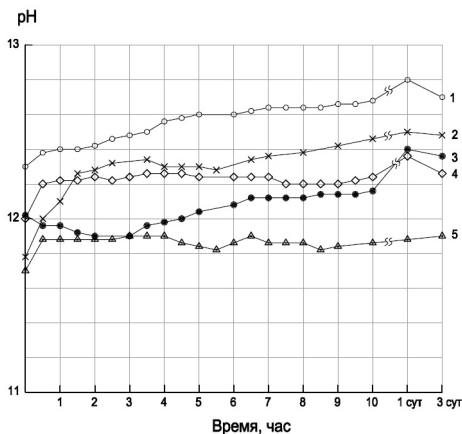


Рис. Кинетика гидратации клинкерных минералов и портландцемента

1 – портландцемент; 2 – C₃S; 3 – C₄AF; 4 – C₃A; 5 – C₂S

Продукты гидратации C₃S и C₃A имеют большую активность, чем продукты гидратации C₂S и C₄AF. Для C₃S, C₂S и C₃A в течение первых трех часов величина pH суспензий увеличивается, стабилизируясь в последующем. В противоположность этому, для C₄AF в течение первых трех часов pH сначала уменьшается, а затем увеличивается, достигая через сутки величины pH продуктов гидратации C₃A. А через 3 суток становится несколько больше ее. Продукты гидратации в этот период имеют следующие значения pH: портландцемент – 12,71; C₃S 12,49; C₂S – 11,91; C₃A – 12,25; C₄AF – 12,35. Завершению процессов гидратации портландцемента и клинкерных минералов на кинетических кривых соответствуют минимумы.

Такой ход потенциметрических кривых можно объяснить различной поляризацией воды клинкерными минералами. При гидратации которых вследствие избирательной сорбции, алит и белит имеют отрицательный заряд, алюмоферрит и гидроксид кальция – положительный, а вся твердеющая цементная паста обладает отрицательным зарядом. Гидратированный портландцемент имеет большую активность, чем клинкерные минералы, что мы связываем с явлением синергизма. Вели-

чина рН его суспензий в первые сутки гидратации увеличивается, а далее стабилизируется, несколько снижаясь.

Таким образом, кинетические кривые рН гидратации как клинкерных минералов, так и портландцемента изменяются не монотонно, а имеют экстремумы дают объективную и исчерпывающую картину твердения цементных систем, позволяющую не только оперативно диагностировать портландцемент, но и прогнозировать возможные свойства бетонов на его основе и могут выступать в качестве критериев подбора составов ССС.

Список литературы:

1. *Черных, В. Ф.* Исследование процесса гидратации портландцемента методом рН-метрии / В. Ф. Черных, О. С. Огурцова, И. В. Куприянов // Изв. вузов. Сер. Строительство и архитектура. – 1987. – № 11. – С. 66–69.
2. *Клименко, В. Г.* Многофазовые гипсовые вяжущие / В. Г. Клименко. Белгород: Изд-во БГТУ ИМ. В.Г. Шухова, 2010. – 198 с.
3. *Будников, П. П.* Исследование кинетики твердения цементов электрохимическим методом / П. П. Будников, С. И. Хвостенков // Докл. АН СССР. Химическая технология. – 1966. – Т. 169. – № 5. – С. 1134–1136.
4. *Булгаков, Э. Х.* Электрохимический способ определения удельного сопротивления бетона / Э. Х. Булгаков // Бетон и железобетон. – 1985. – № 8. – С. 33–34.

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ОБЖИГЕ КЛИНКЕРА В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИДА ЛИТИЯ

**Коледаева Т.А., аспирант,
Барбаниягрэ В.Д., д-р техн. наук, профессор**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Важнейшим направлением развития цементной промышленности является внедрение ресурсо- и энергосберегающих технологий. Добиться этого можно, например, введением в сырьевую смесь минерализаторов, снижающих температуру образования минералов портландцементного клинкера.

В данной работе устанавливалась возможность получения клинкера при температуре ниже 1200°C. С целью найти эффективный минерализатор, который интенсифицировал бы процесс низкотемпературного клинкерообразования, было изучено действие различных добавок, в том числе и комплексных. Лучшим образом показал себя фторид лития, который позволил получить портландцементный клинкер при температуре 1100°C.

В цементном производстве соединения лития не используются, что подтверждается ограниченным числом опубликованных работ, рассматривающих их влияние на свойства цемента. Есть данные, что соединения лития могут вводиться в цемент с водой затворения (карбонат, хлорид, нитрат), либо в сырьевую смесь (хлорид, карбонат) [1...7].

Особенности синтеза портландцементного клинкера в присутствии 2% фторида лития изучалось дифференциальным термическим (рисунок 1) и рентгенофазовым анализами (рисунок 2). Они показывают, что присутствие в сырьевой смеси фторида лития вызывает существенное изменение процессов образования минералов портландцементного клинкера, которое выражается в смещении термических эффектов в сторону более низких температур. Кроме этого, эндотермические процессы протекают в широком интервале температур (481-872°C).

Карбонат кальция начинает разлагаться при температуре около 500°C, что значительно ниже температуры диссоциации CaCO_3 в бездобавочном шламе (рисунок 1-а). Термоэффект при температуре 732°C указывает на начало образования в данной системе спуррита $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaCO}_3$, количество которого увеличивается до температуры 850°C. При этой температуре подавляющее количество пиков принадлежит именно этому соединению, а его количество достигает не менее 50% от

массы обжигаемого материала (рисунок 2-б). Выше 900°C спуррит разлагается с выделением активного белита и свободного оксида кальция. Начало появления CaO зафиксировано при 750°C, формирования алита – при 950°C. При 900°C отмечено образование незначительного количества $C_2S \cdot LiF$. Активное усвоение оксида кальция и образование алита наблюдается в интервале температур 950-1050°C и к 1100°C клинкообразование завершается (рисунок 2-в).

Известно, что обжиге сырьевой смеси отдельные компоненты, составляющие эту смесь, прежде всего испытывают самостоятельные превращения и лишь затем вступают во взаимодействие друг с другом, которое приводит к образованию новых соединений. Поэтому, для того, чтобы определить причины низкотемпературного получения клинкера, проводили исследования по взаимодействию фторида лития с компонентами цементной сырьевой смеси на чистых реактивах, при температуре 1100°C.

Установлено, что фторид лития взаимодействует со всеми составляющими шлама: у оксида кремния под действием LiF при температуре

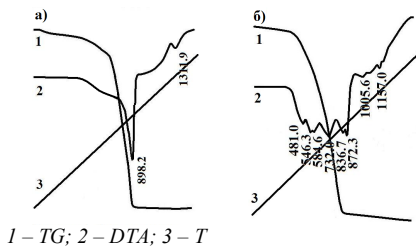


Рисунок 1. Термограммы

а) шлам без добавки; б) шлам+2% LiF

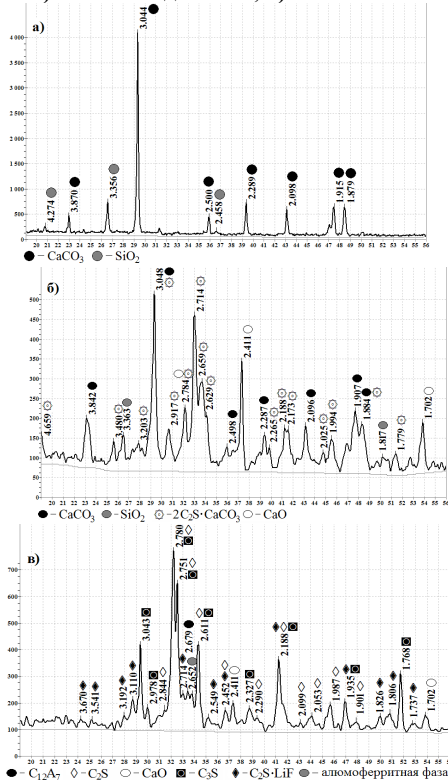


Рисунок 2. Фрагменты рентгенограмм смеси шлама+2% LiF, обожжённой при: а) 550°C; б) 850°C; в) 1100°C

1100°C наблюдается полиморфное превращение β -кварца в β -квистобалит, у оксида алюминия меняется структура и образуются два новых соединения – γ -глинозём и $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{LiF}$, а у отдельно взятого оксида железа фторид лития способствует формированию $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{LiF}$. Но особого внимания заслуживает реакция добавки с карбонатом кальция, что далее рассмотрено более подробно.

В смеси карбоната кальция с 2-мя % LiF при температуре 600°C наблюдается незначительный рост дифракционных максимумов, принадлежащих карбонату. К 950°C CaCO_3 бездобавочный и с добавкой представлен оксидом кальция.

Чтобы усилить влияние минерализатора, его концентрация была увеличена. Готовилась шихта, содержащая карбонат кальция и фторид лития в эквимолярном соотношении, которая затем подвергалась обжигу при 650°C и 900°C. Рентгенофазовым анализом установлено, что при обеих температурах основной фазой является карбонат кальция. Другие пики принадлежат CaF_2 и Li_2CO_3 и имеют очень небольшую интенсивность. Образование фторида кальция и карбоната лития свидетельствует об обменной реакции $2\text{LiF} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$. Причём эта реакция активно происходит в температурном интервале 150-600°C, с образованием расплава при температуре 550°C.

Из-за незначительной высоты пиков карбоната лития проведены дополнительные исследования по его взаимодействию с карбонатом кальция на шихтах, состоящий из CaCO_3 и Li_2CO_3 в мольных соотношениях 1:2; 1:1; 2:1. Смеси подвергались термической обработке при 700°C с выдержкой в течение 20 минут.

Наибольший интерес вызывали результаты, полученные при обжиге последнего состава. Как видно, на рентгенограмме (рисунок 3), после обжига наблюдается снижение высоты линий карбоната лития и увеличение интенсивности пиков карбоната кальция. Новых максимумов не обнаружено. Дифференциальный термический анализ показывает, что в данном температурном интервале потеря массы незначительна, что, в совокупности с результатами РФА, позволяет сделать вывод об образовании твёрдого раствора Li_2CO_3 в CaCO_3 . Образование такого раствора объясняет отсутствие линий карбоната лития при обжиге карбоната кальция с фторида лития.

Затем в продукт обжига $2\text{CaCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ был добавлен 1 моль фторида лития. Смесь подвергалась повторному обжигу при 700°C.

Рентгенофазовым анализом установлено (рисунок 4), что максимальные линии по-прежнему принадлежат карбонату кальция, а остальные пики свидетельствуют только о наличии свободного СаО. Также нет линий ни фторида, ни карбоната лития, что может свидетельствовать о том, что и эти соединения вошли в решётку карбоната кальция.

Таким образом, под действием LiF образуется твёрдый раствор на основе карбоната кальция, и активизируются другие компоненты сырьевой смеси. Это приводит к более раннему формированию спуррита, разложение которого на высокоактивные оксид кальция и белит способствует получению трёхкальциевого силиката при температуре ниже 1000°C, а клинкера – при 1100°C.

Пока ещё рано говорить о внедрении в производство добавки LiF, из-за относительно небольшого объёма производства литийсодержащих соединений. Однако применение лития в автомобильной промышленности, где литиевые батареи используют в электромобилях и автомобилях с гибридным двигателем, может стать фактором резкого возрастания производства лития и, соответственно, использования для низкотемпературной технологии получения цементного клинкера.

По итогам проделанных исследований процесс клинкерообразования в присутствии фторида лития можно представить следующим образом: на начальной стадии (от 150°C до 600°C) часть фторида лития вступает в обменную реакцию с карбонатом кальция, продукты реакции входят в решётку СаСО₃, с образованием твёрдого раствора на его осно-

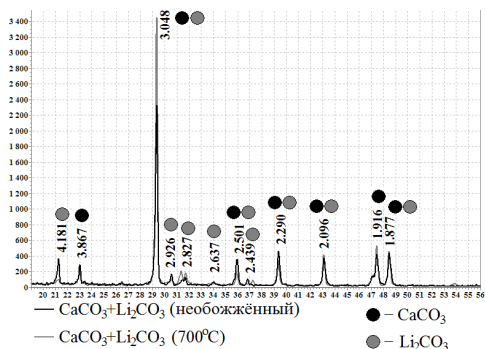


Рисунок 3. Совмещённая рентгенограмма исходного СаСО₃+Li₂СО₃ и СаСО₃+Li₂СО₃ (t_{об.}=700°C)

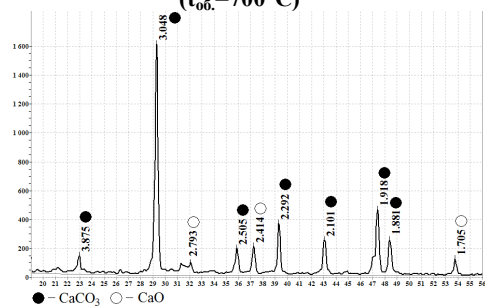


Рисунок 4. Фрагмент рентгенограммы СаСО₃+Li₂СО₃ (t_{об.}=700°C)+LiF (t_{об.}=700°C)

ве. Этим обеспечивается низкотемпературное появление расплава (550°C), образование которого способствует синтезу спуррита, максимальное количество которого наблюдается при температуре 850°C . Выше 900°C спуррит начинает распадаться с выделением белита и оксида кальция. Часть белитовой фазы реагирует с фторидом лития, который не вступил в обменную реакцию с карбонатом кальция, с образованием $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{LiF}$, последний вместе с оставшимся белитом взаимодействует с CaO , в результате чего при температуре выше 950°C достигается максимальная скорость усвоения оксида кальция с синтезом трёхкальциевого силиката. Завершается клинкерообразование при 1100°C .

Список литературы:

1. Богомолов, Б. Н. Влияние присутствующей в клинкере окиси лития на свойства цемента / Б. Н. Богомолов, Т. Я. Гальперина // Исследования по технологии цемента. Выпуск 6. – Красноярск: СИБНИИЦЕМЕНТ, 1970. – С. 63-77.
2. Берецки, А. Кинетика реакций в системе CaO-SiO_2 в присутствии катализаторов / А. Берецки // Сборник переводов из иностранной периодической литературы. – М.: 1962. – С. 11-18.
3. Влияние добавки LiCl на процессы гидратации глинозёмистого цемента // Техническая информация: цементная промышленность. – М.: ВНИИЭСМ, 1965. – С. 33-37.
4. Diamond S. Unique response of LiNO_3 as an alkali-silica reaction-prevention admixture // Cement and Concrete Research. Vol. 29 – 1999. – P. 1271-1275.
5. Ping Gu, Beaudoin J.J. Lithium salt-based additives for early strength-enhancement of ordinary Portland cement–high alumina cement paste // Journal of Materials Science Letters. Vol. 16 – 1997. – P. 696-698.
6. Wang H., Eubanks K., Fitch B., Manissero C., Marin F. Effective use of lithium-based admixtures for set control of cementitious systems // International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Vol. 173 – 1997. – P. 893-908.
7. Stokes D.B., Wang H.H., Diamond S. A lithium-based admixture for ASR control that does not increase the pore solution pH // International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Vol. 173 – 1997. – P. 855-867.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ СЫРЬЯ НА РАЗМОЛОСПОСОБНОСТЬ И АКТИВНОСТЬ КЛИНКЕРА

Коновалов В.М., канд. техн. наук, доцент,
Литовченко А.В., инженер
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Одной из важнейших задач цементной промышленности является снижение энергетических затрат на производство цемента на единицу продукции.

Суспензионный теплообменник с [1] пересыпающими лопастями, устанавливаемый в зоне декарбонизации вращающейся печи обеспечивает максимальную интенсивность нагревания материала во взвешенном состоянии в газовом потоке, а так же хорошее его перемешивание. При правильном сочетании теплообменника с эффективной плотной цепной завесой, материал осаждается в ней и примешивается к основному потоку сырья, обеспечивая таким образом, внутреннюю циркуляцию сырья с предварительным импульсным термическим воздействием.

Предварительную термообработку части сырьевой смеси проводили в лабораторной муфельной печи при 500 и 1000°C и затем добавляли к основной массе сырья количестве 50%. Таким образом, готовились три состава, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Название состава	Количество предварительно термообработанной добавки, %
Контрольный образец	без добавки
500 °С	Сырьевая смесь +50 % термообработанной добавки при 500 °С
1000 °С	Сырьевая смесь +50 % термообработанной добавки при 1000 °С

Синтез клинкера осуществлялся в силитовой печи при температуре 1450 °С с изотермической выдержкой 40 мин. Охлаждение образцов производилось двумя способами - резкое на воздухе и медленное в печи до 1100°C. Дифрактограммы клинкеров приведены на рисунке 1.

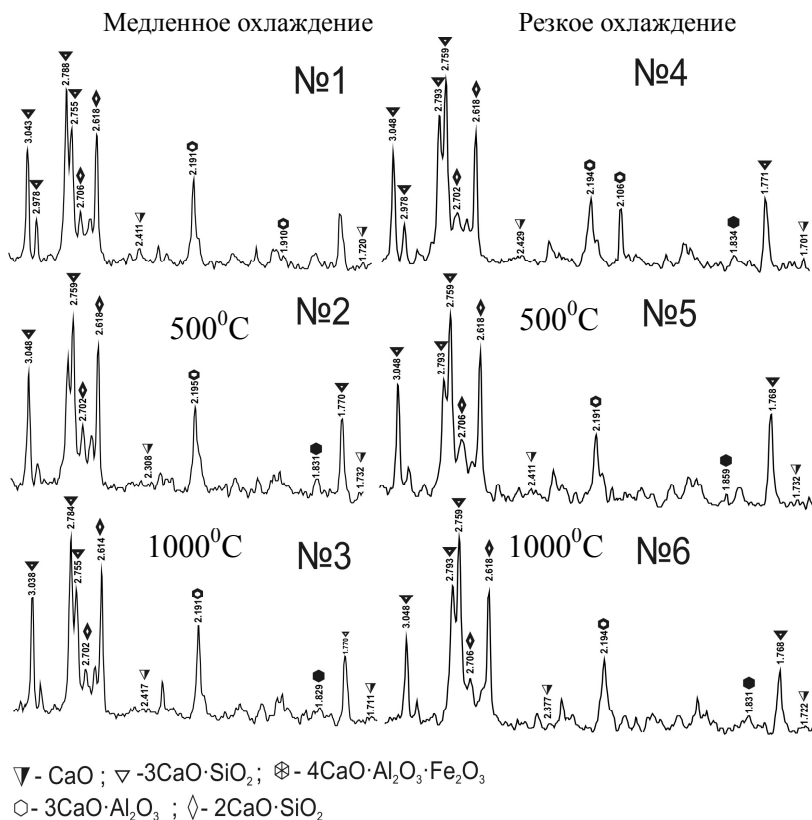


Рис. 1. Рентгенограммы клинкеров, подвергнутых различному термическому воздействию.

Сравнение клинкеров медленного охлаждения, полученных из сырья с различным соотношением предварительно термически обработанного компонента, не выявило явных изменений в их фазовом составе. На дифрактограммах четко фиксируются фазы C_3S (0,3043; 0,278; 0,177 нм), C_2S (0,2885; 0,219 нм), C_3A (0,271; 0,219 нм) и C_4AF (0,263; 0,193). Можно отметить некоторые различия в соотношении минералов плавней. Так, в контрольном образце четко проявляется C_3A , а в термообработанном при 1000°C медленного охлаждения четко кристаллизуется фаза C_4AF .

Резкое охлаждение клинкеров позволяет стабилизировать высокотемпературные фазы алита, на что указывает увеличение интенсивности максимума 0,276 нм, что свидетельствует о формировании ромбоэдрической высокотемпературной модификации.

Высокая скорость охлаждения способствует фиксации алюмоферритов в стеклообразном состоянии, в то же время отмечаются четкие характеристические отражения алита.

Клинкеры на основе сырья с добавлением предварительно термообработанной добавки, отличались большей хрупкостью при дроблении. Помол раздробленных клинкеров, прошедших через сито №0315, осуществлялся в лабораторной мельнице до удельной поверхности 300 ± 20 м²/кг. При помоле через 5 минут определяли удельную поверхность цемента и остатки на стандартном наборе сит №02 и №008.

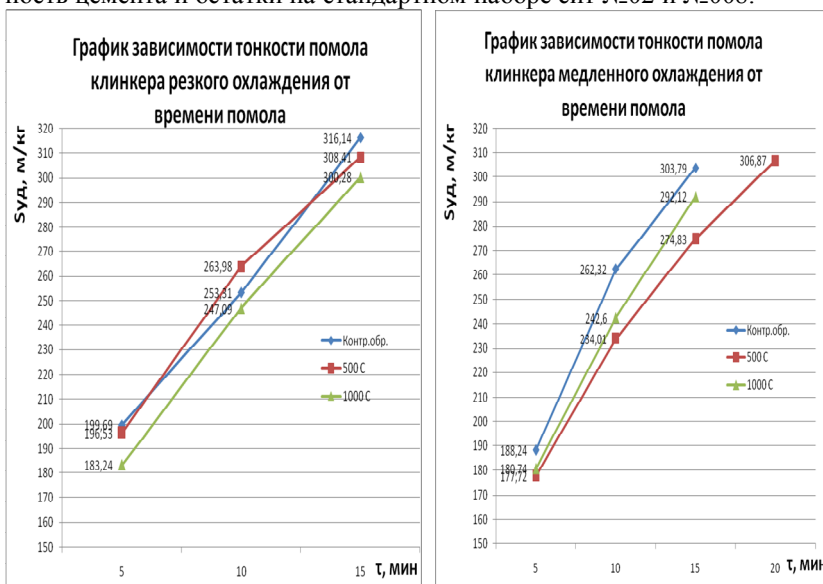


Рис. 2. Зависимость тонкости помола клинкера от времени помола

При медленном охлаждении лучше мелится контрольный образец, у него меньше остатки на сите №008 и выше удельная поверхность, что наглядно видно на графиках. Изменение скорости охлаждения сказалось на контрольном образце и образце №2 (500⁰С). Динамика измельчения образца №3 (1000⁰С) практически не зависит от режимов охлаждения.

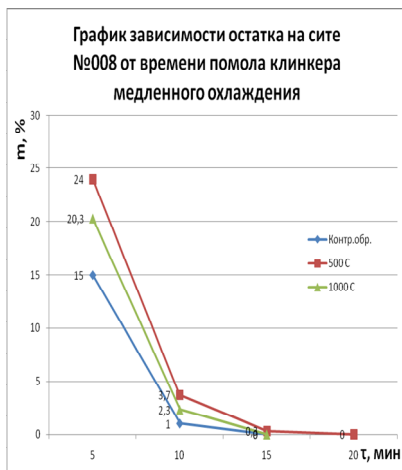
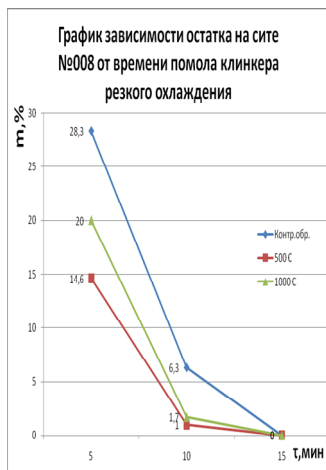


Рис. 3. Зависимость остатков на сите от времени помола

Гранулометрический состав приведен в таблице 2.

Таблица 2

Весовые доли частиц P(%), соответствующих заданным значениям размеров частиц

D _z (мкм)	3	5	10	20	30	40	60	80	160
К.о РО	5,4	8,8	18	39	58,8	74,9	91,6	97	99,8
К.о МО	4,6	7,3	15,9	36,9	56	72,3	90,3	96,4	99,7
500 РО	4,2	6,4	13,6	33,4	53,7	71,4	90,3	96,5	99,8
500 МО	4,5	7	15,2	35,8	56,4	74,1	92,1	97,6	100
1000 РО	4,7	7,6	15,7	34,5	52,6	69,1	88,3	95,3	99,6
1000МО	4	6	11,9	29	47,3	65	86,5	94,5	99,6

Гранулометрический состав конечных продуктов помола указывает, что мелких фракций размером до 30 мкм больше содержаться в пробах контрольного образца резкого и медленного охлаждения и меньше всего в образце №3 (1000⁰С) медленного охлаждения. В образце №3 резкого охлаждения различия с контрольным образцом выражены в меньшей степени. Эти различия могут быть объяснены тем, что при обжиге клинкера завершенность процессов в смеси №3 более высокая, чем в контрольном образце.

При сравнении прочностных показателей было установлено, что режим охлаждения контрольного образца сильного влияния не оказывает и в конечном итоге разница пределов прочности при сжатии невели-

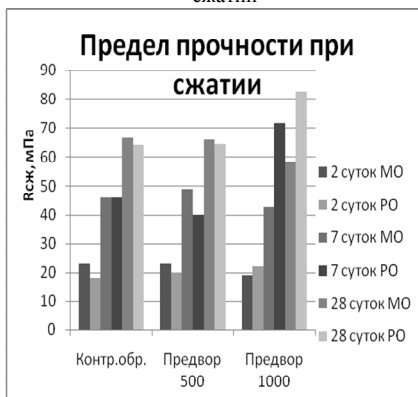
ка. Образец №2 медленного охлаждения в 7-и суточном возрасте имел прочность на сжатие выше, чем резкого, но в дальнейшем показатели приблизительно одинаковы. Резкое охлаждение оказало значительное влияние на образец №3. Результаты определения гидратационной активности приведены в таблице 3.

Таблица 3

Гидратационная активность клинкера

Клинкер		Предел прочности при сжатии, МПа	
		7 сут	28 сут
№1	К.о МО	46	66,4
	К.о РО	46	64
№2	500 МО	49	65,9
	500 РО	40	64,3
№3	1000 МО	42,5	58,3
	1000 РО	71,5	82,4

Рис.4. Предел прочности образцов при сжатии



Микроскопический анализ показал, что клинкеры на основе термообработанных смесей имеют более совершенную кристаллизацию, алит мелкокристаллический, кристаллики силикатных фаз хорошо огранены.

Как показали исследования, предварительная термообработка сырья при 1000⁰С и резкий режим охлаждения клинкера оказывают положительное влияние на кинетику минералообразования, формирование мелкокристаллической гидравлическиактивной структуры с повышенным содержанием алита.

Список литературы:

1. Пат. 62693 Российская Федерация, МПК F27В 7/20. Цементная вращающаяся печь с высокотемпературным теплообменником для зоны декарбонизации / Коновалов В.М., Литовченко А.В. и др.; патентообладатель Белгородский госуд. техн. ун-г. Заявка № 2006101255. Зарегистр. 27.04.2007 г.

ОХЛАЖДЕНИЕ КЛИНКЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ТОПЛИВА

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

Ткачёв В.В., аспирант,

Бандурин А.А., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Одним из основных путей энерго-ресурсосбережения является использование альтернативных видов топлива. Это позволяет значительно снизить затраты природных ресурсов, в частности, при производстве цемента.

Предлагается использование универсального газового топлива для обжига портландцементного клинкера – синтез-газа (СГ).

Синтез-газ – это смесь H_2 и CO . СГ обладает следующими характеристиками:

1. Суммарная теплота сгорания СГ больше теплоты сгорания метана.

Так, конверсия $1\text{ м}^3\text{ CH}_4$ ($Q_{н\text{п}} = 35,78\text{ МДж/м}^3$) стехиометрическим количеством водяного пара (1 м^3 , или $0,805\text{ кг}$) дает $1\text{ м}^3\text{ CO}$ и $3\text{ м}^3\text{ H}_2$ с общей теплотой сгорания $\Sigma Q_{н\text{п}} = 44,976\text{ МДж}$.

2. Жаропроизводительность С.Г. гораздо выше метана. Максимальная температура горения топлива при стехиометрическом соотношении с воздухом составляет: CH_4 – 2040°C ; CO – 2370°C ; H_2 – 2230°C [1].

3. Расход воздуха на полное сгорание синтез-газа меньше на 25%, т.е. объем отходящих газов $V_{пг.}$ также ниже и ниже выбросы CO_2 . Таким образом, использование СГ положительно сказывается на окружающую среду.

4. Получение СГ протекает с высоким потреблением тепла, что обуславливает возможность использования данного эндотермического процесса в аппаратах для охлаждения клинкера, т.е. применение метода химической регенерации тепла (ХРТ).

Использование ХРТ и получение СГ в аппаратах для охлаждения клинкера позволяет, независимо от технологии производства цемента, очень простыми и эффективными решениями теоретически снизить расход топлива на 15–20%. Кроме того, повышается производительность печного агрегата за счет повышения энергетического уровня (эксергии) вновь полученного газообразного топлива и температуры его факела.

Если в традиционных установках энергия топлива превращается в теплоту в одну стадию путем его непосредственного сжигания, то в установках с ХРТ процесс превращения энергии топлива разбивается на

две стадии. Первая стадия – сьем тепла с охлаждаемого клинкера и проведение эндотермической реакции конверсии исходного топлива. Вторая стадия – сжигание продуктов реакции, т.е. конвертированного топлива, имеющего большую теплотворную способность по сравнению с исходными реагентами.

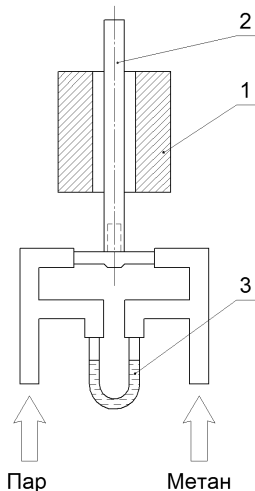
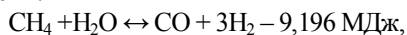


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – Вертикальная печь для нагрева; 2 – Кварцевая трубка с клинкером; 3 – U-образный манометр для регулировки газовых потоков

На экспериментальной установке (схема которой представлена на рис. 1) получение синтез-газа осуществлялось путем продувки газа и водяного пара через слой клинкера нагретого до 1000°C , соотношение газов контролировалось U-образным манометром. Для сравнительных анализов охлаждение клинкера осуществлялось также паром и воздухом.

При нагревании и прохождении паро-топливной смеси сквозь клинкер образуется СГ по следующей реакции пароводяной конверсии:



что подтверждалось анализом отходящих газов и отсутствием водяного пара на пароиндикаторе.

Процесс конверсии обладает высоким хладоресурсом, являющемся результатом проведения

процессов нагрева, испарения и перегрева смеси воды и метана. В диапазоне от 0°C до 800°C он составляет $\Delta H_{\text{физ}} = 3,2 \text{ МДж/кг}$ смеси. Химический хладоресурс, равный теплоте реакции, составляет $\Delta H_{\text{хим}} \approx 6,1 \text{ МДж/кг}$ смеси. Т.о. полный хладоресурс

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

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 и повышение энергетического уровня топлива [2].

В результате эксперимента при визуальном осмотре было обнаружено, что образцы клинкера изменили свою окраску (стали рыжими и темно бурыми), при этом окраска меняется полностью по всей глубине зерна клинкера, а не поверхностно.

Петрографическое исследование значительных изменений в составе силикатных фаз не показало.

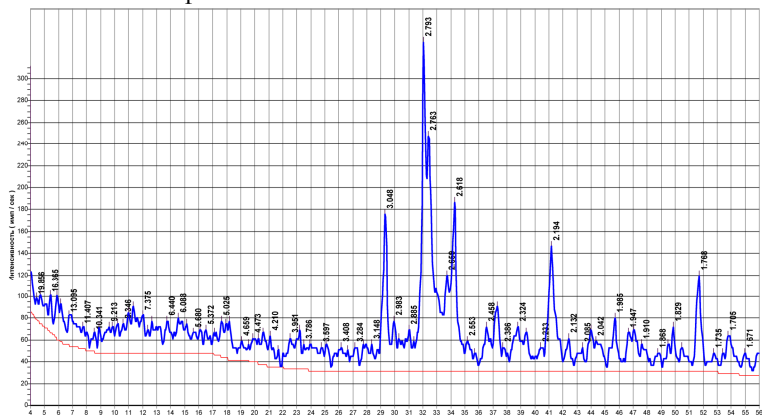


Рис. 2. РФА клинкера обычного

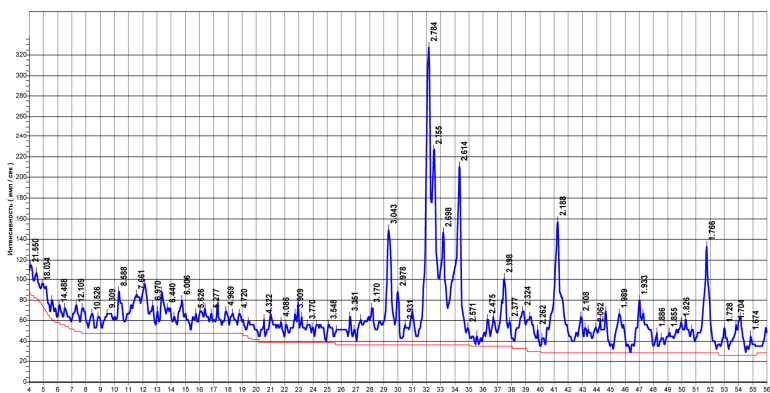


Рис. 3. РФА клинкера, охлажденного при помощи синтез-газа.

На рентгенограммах образцов (рис. 2, 3) четко фиксируются основные клинкерные фазы: C_3S (0,304; 0,298; 0,278 нм), C_2S (0,278; 0,275; 0,261 нм), C_3A (0,278; 0,270; 0,219 нм), C_4AF (0,278; 0,265; 0,194 нм).

В образце, охлажденном при помощи синтез-газа заметно изменение соотношения между C_3A и C_4AF , причиной которого является воз-

действие восстановительной среды, т.е. уменьшение отражений железосодержащей фазы (0,265 нм) и увеличение интенсивности отражений трехкальциевого алюмината (0,270 нм).

Исследование испытуемых образцов на микротвердость основных минералов представлено в таблице 1.

Таблица 1. Микротвердость минералов

Хладо-реагент	Температура выдержки	C ₃ S	C ₂ S	Промежуточное вещество
Клинкер обычный		43	36	26
Синтез-газ	1000°C	59	31	51

Проанализировав полученные данные можно сделать следующие выводы:

Микротвердость алита клинкера нагретого до 1000°C и охлажденного синтез-газом увеличивается на 37%. Микротвердость белита снижается на 14%. Также значительно увеличилась твердость промежуточного вещества.

Фазовый состав продуктов гидратации цемента после охлаждения синтез-газом (в восстановительных условиях) представлен фазами аналогичными для контрольного образца. Отличительной особенностью является более низкая интенсивность отражений C₃ACS·12H₂O и CAH₁₀ и более высокая интенсивность пика 4,93, характеризующий портландит. Гидросиликатная фаза также представлена C₂SH₂.

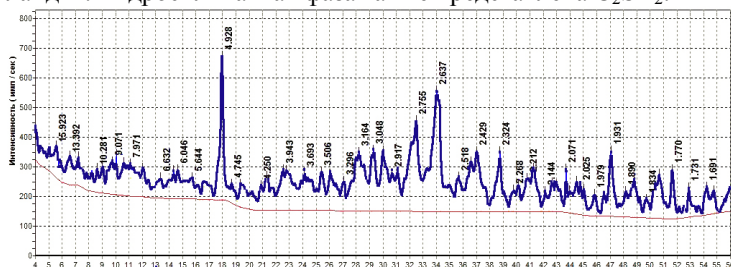


Рис. 4. РФА клинкера обычного 7-и суточного твердения

На рентгенограммах образцов 7-и суточного твердения (рис. 4, 5) видно, что фазы в продуктах гидратации идентичны, но у контрольного образца они четко закристаллизовались, появилось много кристаллических новообразований, составляющих его кристаллическую структуру, в то время как у опытного образца гидратные фазы слабоакристаллизованные, т.е. состоят в основном из гелеобразных продуктов.

В контрольном образце фиксируются пики гидросиликатных фаз, предположительно группы C_2SH (C), высокоосновная фаза C_3SH_2 . В опытном образце высокоосновной фазы меньше и представлена в основном C_2SH_2 .

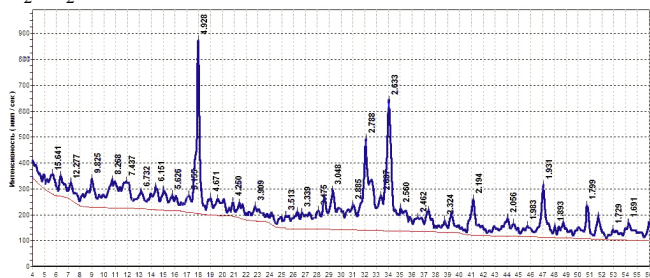


Рис. 5. РФА клинкера, охлажденного при помощи синтез-газа

Прочностные характеристики цементов полученных из испытываемых образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические испытания образцов

	Контрольный образец		Опытный образец	
Время твердения	3 суток	7 суток	3 суток	7 суток
Прочность, кгс/см ²	387	459	396	561

К 7-и суткам твердения интенсивность гидратации у опытного образца довольно высокая, при этом в основном состоит из гелеобразных продуктов, что может быть причиной высоких показателей при физико-механических испытаниях. Напротив контрольный образец содержит много кристаллических образований, поэтому он более хрупкий.

Таким образом предлагаемые условия обработки синтез-газом обеспечивают высокую гидравлическую активность.

Список литературы:

1. Равич, М. Б. Эффективность использования топлива / М. Б. Равич // – М.: Наука, 1977. – 344 с.
2. Корabelьников, А. В. Химическая регенерация тепла и преобразования топлива в энергетических установках / А. В. Корabelьников, А. Л. Куранов, С. С. Рыжиков // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2006. Том 4. http://www.chemphys.edu.ru/media/files/2006-10-12-002_.pdf

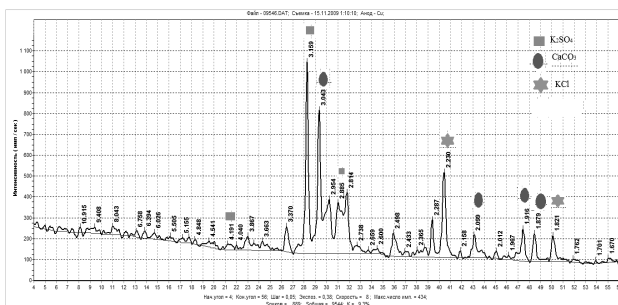
ЩЕЛОЧНЫЕ СУЛЬФАТЫ–КАК РЕГУЛЯТОР СРОКОВ СХВАТЫВАНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Коновалов В.М., канд. техн. наук, доцент,
Гончаров А.А., инженер,
Смирнова А.В., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова

Утилизация пыли электрофильтров стала первоочередной задачей для многих цементных заводов. Существующие способы ввода пыли в технологический процесс производства клинкера и цемента приводят к одному и тому же результату: при вводе в печь образование настывлей, при вводе в цемент быстрый набор прочности в ранние сроки, за счет образования низкоосновных силикатов, а последующая их перекристаллизация приводит к спаду прочности цементного камня к 28 суткам.

В составе пыли электрофильтров в значительном количестве присутствуют сульфаты и хлориды щелочных металлов (рис.1). Отрицательное влияние пыли на процессы гидратации цемента связано, с высокой растворимостью щелочной составляющей солей, это влияние можно уменьшить путем перевода их в двойные сульфаты. Добавка такой пыли в цемент сохранил положительное действие щелочных компонентов пыли в ранние сроки твердения цементного камня и уменьшил отрицательное влияние, проявляющееся в поздние сроки. Кроме того, двойные сульфаты, возможно, использовать как регулятор сроков схватывания цемента.



Для оценки влияния двойных комплексных соединений на процессы твердения цементов был проведен их синтез из чистых химических реактивов: K_2SO_4 и $CaSO_4$ (в соотношении 1:1). Обжиг составов проводился при температурах 800, 850 и 900 $^{\circ}C$. При достижении заданной температуры образцы выдерживали 20 мин, затем вынимали из печи и охлаждали на воздухе.

Рентгенофазовый анализ полученных спектров позволил определить оптимальную температуру, обеспечивающую максимальный выход комплексных двойных калий кальциевых сульфатов – $K_2Ca_2(SO_4)_3$ – 850 $^{\circ}C$ и 900 $^{\circ}C$.

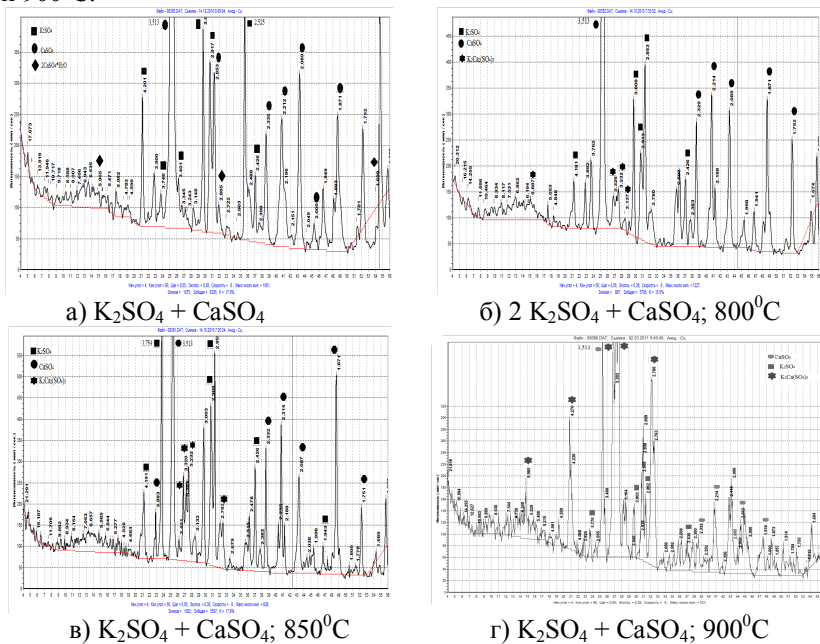


Рис.2 Рентгенограммы исходных компонентов и продуктов обжига

С повышением температуры обжига уменьшается количество исходных компонентов. Интенсивность пиков двойной соли $K_2Ca_2(SO_4)_3$ – увеличивается и становится максимальной при 900 $^{\circ}C$, поэтому в дальнейших исследованиях использовались образцы, обожжённые при 850 и 900 $^{\circ}C$.

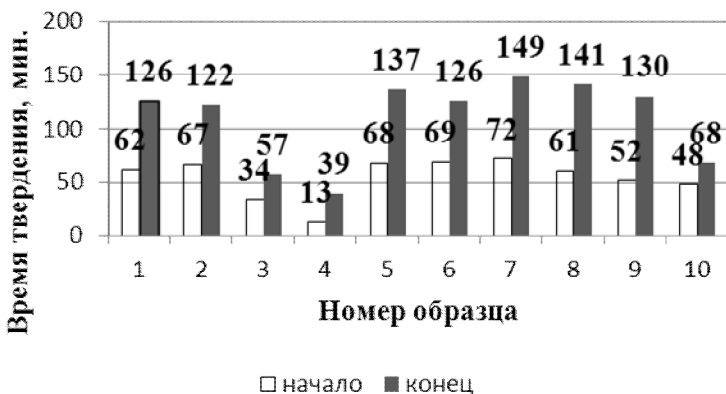


Рис. 3 Сроки схватывания цемента: 1) цемент ЗАО «Белгородский цемент»; 2) клинкер+3,5% гипса; 3) клинкер+2% сульфатов (800⁰С); 4) клинкер+ 2% сульфатов (850⁰С); 5) клинкер+2% сульфатов(900⁰С); 6) клинкер+5% трепела +2% сульфатов(900⁰С); 7) клинкер+20% шлака +2% сульфатов(900⁰С); 8) клинкер+ 18% шлака+2% сульфатов (900⁰С); 9) клинкер+20%шлака+3,5%гипса; 10) клинкер + 2% необожжённых сульфатов

Сроки схватывания контрольного образца лабораторного помола и промышленного цемента ЗАО «Белгородский цемент» практически не отличаются, а ввод необожжённой смеси сульфатов привел к образованию «быстряка».

Обожжённые сульфаты при T=800 и 850⁰С вводились в количестве 15; 7,5; 3,5; 2,0 и 1,5%, в результате получались цементы с очень короткими сроками схватывания, не удовлетворяющие требованиям ГОСТа. Причиной быстрого схватывания цементного теста является присутствие в спёке, помимо комплексной соли, не прореагировавших щелочных сульфатов.

Добавка спёка, обожженного при 900⁰С и содержащего оптимальное количество синтезированного двойного сульфата (рис.3 (образец №5)), позволяет получить удовлетворительные результаты по срокам начала и конца схватывания, сопоставимые с контрольным образцом.

Для нейтрализации отрицательного воздействия щелочей, в состав цементов вводились активные минеральные добавки трепел и шлак, в количестве 5 и 20 % соответственно.

Добавка трепела в цементы, содержащие двойные сульфаты, обожженные при 850°C значительно затянула конец схватывания цемента, однако начало схватывания находилось в пределах 40-49 минут, т.е. на нижней границе требований стандарта.

Эта же композиция, в составе которой присутствует спек, обожженный при 900°C позволяет получить цемент (рис.3 (образцы №6-8)) полностью удовлетворяющий требованиям ГОСТа 10178-85.

Хорошие результаты показывают цементы с добавкой шлака и двойной соли синтезированной при 900°C , которые соответствуют требованиям стандарта по срокам схватывания, и незначительно отличаются от контрольного образца.

Для определения прочностных характеристик готовились цементы из клинкера Белгородского цементного завода размолотых в лабораторной мельнице до удельной поверхности $300 \text{ м}^2/\text{кг}$, следующих составов:

- 1.Клинкер +3,5%гипса;
- 2.Клинкер +3,5% двойных сульфатов(850°C);
- 3.Клинкер +2% двойных сульфатов(850°C)+ 5%трепела;
- 4.Клинкер + 20%шлака+3,5%гипса;
- 5.Клинкер +18%шлака+2%сульфатов(900°C);
- 6.Клинкер + 2% двойных сульфатов(900°C).

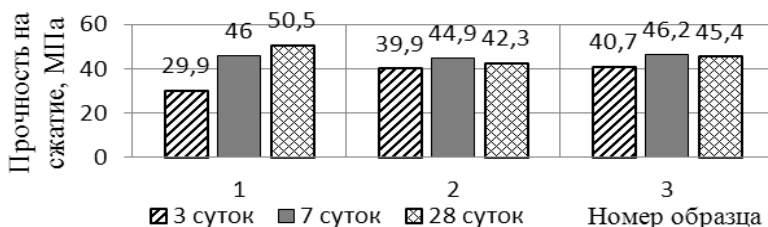
Результаты испытаний цементов на прочность, в цементном тесте с $V/D=0,28$ приведены на рис.4.

Анализируя динамику изменения прочности цементного камня видно, что в составах, содержащих значительное количество щелочных сульфатов (рис.4 (а)), скорость набора прочности в ранние сроки опережает показания контрольного образца на 30-35%, что согласуется с литературными данными по твердению щелочесодержащих цементов.

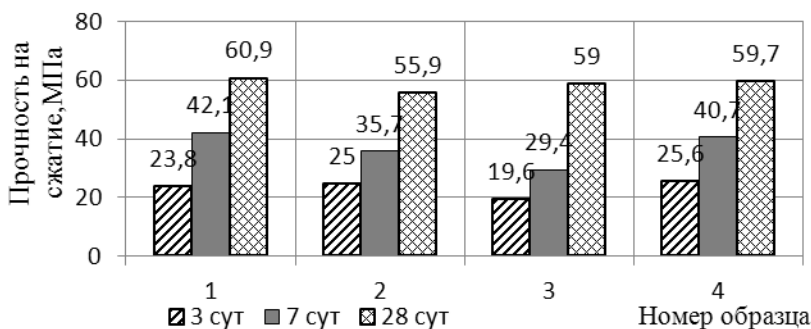
В дальнейшем скорость нарастания прочности замедляется, а к 28 суткам наблюдается ее спад, связанный с перекристаллизацией гидросиликатов кальция.

Другая серия испытаний цементного камня на прочность была выполнена на составах, содержащих в качестве добавки регулятора сроков схватывания спек сульфатов, обожженный при 900°C . Из рис.4 (б) видно, что прочность цемента с добавкой 2% двойного сульфата, сопоставима с прочностью контрольного образца этой серии. При этом прочность цемента в 3 суточном возрасте на 7% превосходит прочность контрольного образца, что можно объяснить присутствием щелочей. В то же время цементный камень отличается высоким темпом набора проч-

ности и спада прочности к 28 суткам не отмечается, что указывает на правильный подход в выборе регулятора сроков схватывания.



а) 1- контрольный; 2- клинкер+3,5% двойных сульфатов; 3- клинкер+ +2% двойных сульфатов+5% трепела



б) 1- контрольный; 2- клинкер+20% шлака+3,5% гипса; 3- клинкер+18% шлака+2% двойных сульфатов; 4- клинкер+2% двойных сульфатов.

Рис. 4 Прочность цементов с добавкой двойных сульфатов, обожжённых при а) $T=850^{\circ}\text{C}$; б) $T=900^{\circ}\text{C}$

Хорошие результаты получаются и при использовании шлаковых цементов. При этом так же отмечается повышение на 5% прочности в 28 суточном возрасте в сравнении с контрольным цементом с добавкой шлака.

Результаты работы свидетельствуют о возможности использования высокощелочной пыли электрофильтров, подвергнутой предварительной термической обработке, в качестве регулятора сроков схватывания при получении высококачественного портландцемента.

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ БАСЕЙНА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

Костенко С.Е.,

Онищук В.И., канд. техн. наук, доцент

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

Теплопередача в рабочей камере стекловаренной печи протекает при высоких температурах (свыше 1300°C) ввиду чего преобладающим является лучистый теплообмен [1]. Однако при теплообмене в расплаве стекломассы (особенно окрашенных видов стекла) преобладает конвекция. Таким образом, конвекция стекломассы в варочном бассейне определяет интенсивность процесса стекловарения в целом. Поэтому знания об особенностях возникновения и развития гидродинамики бассейна, теплообмена в рабочей камере печи, и др. факторов позволяют проектировать высокоэффективные стекловаренные печи [2].

Ванная стекловаренная печь была изобретена Сименсом еще в середине позапрошлого века, но до сих пор ее работа изучена недостаточно. Особенно трудными для изучения оказались процессы, которые протекают в самом расплаве стекломассы. О том, что в этом расплаве возникают течения, было известно давно – об этом узнали по движению шамотных поплавков, увлекаемых этими течениями даже в то время, когда прекращалась загрузка шихты в печь и выработка стекла [3].

Изучение гидродинамики варочного бассейна стекловаренной печи в условиях реального производства являются сложными и дорогостоящими. Поэтому подобные исследования экономически выгоднее и эффективнее производить на физических или математических моделях. Крупнейшие зарубежные компании, специализирующиеся на проектировании современных, энергоэффективных, высокопроизводительных стекловаренных печей, уже давно занимаются исследованием как проектируемых, так и уже введенных в эксплуатацию печей, а в последнее время все чаще встречаются их публикации, которые, к сожалению, имеют только коммерческую направленность [4-6].

В качестве объекта исследования гидродинамики бассейна нами была выбрана электрическая стекловаренная печь, производительностью 6 т/сут. Электрические печи не получили широкого распространения из-за более высокой стоимости единицы полученной тепловой энергии по сравнению с углеводородными видами топлива.

тральный контур занимает максимальный объем и характеризуется высокой скоростью по сравнению с остальными контурами циркуляции. Левый контур подпитывается шихтой сверху и частично проварившейся стекломассой от центрального контура. Центральный контур подпитывается шихтой сверху и частично проварившейся стекломассой от левого контура циркуляции. От центрального контура циркуляции отходят два потока, один поток направлен в канал протока проходя в непосредственной близости от переливного порога, что наводит на мысль об интенсивном вымывании огнеупора в этом месте. Помимо этого данный поток приносит холодную донную стекломассу на выработку, что ухудшает термическую однородность стекломассы. Второй поток направлен вверх к шихте с высокой скоростью, что может привести к захватыванию шихты с последующим уносом ее в проток. В модели печи был выявлен еще один контур циркуляции – правый. Данный контур характеризуется малой скоростью циркуляции.

Помимо описанных конвективных потоков был замечен обратный поток, направленный из протока в правый контур циркуляции, причем он не пересекается с потоком, идущим на выработку. В литературе наличие обратного потока не подтверждается и не отрицается. В нашем случае этот факт был четко зафиксирован, причем его месторасположение находилось по центру протока.

В процессе моделирования изменялось место установки электродов и корректировалась мощность для создания заданных температур по объему модели. После ряда экспериментов было найдено положение электродов (рис. 2б), при котором удалось снизить мощность, подаваемую на электроды на 15%. Что в условиях действующего предприятия должно произвести эффект снижения потребления энергии электрической стекловаренной печью данной конструкции на 530 кДж на каждую тонну сваренной стекломассы. Также изменением взаимного места расположения электродов позволило оптимизировать гидродинамику ванны расплава, в частности, был полностью устранен донный поток, отходящий от центрального контура циркуляции (выделен на рис. 1а). Вместо устраненного донного потока образовался обратный поток (выделен на рис. 1б), который позволил создать еще один контур циркуляции, что должно привести к повышению химической однородности сваренной стекломассы на реальной печи.

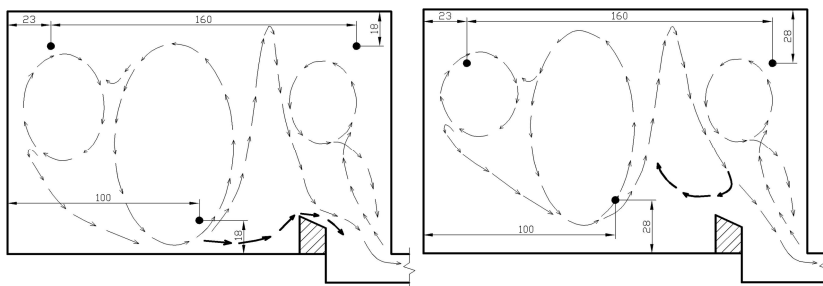


Рис. 1. Гидродинамика бассейна электрической стекловаренной печи при различном положении электродов (размеры указаны в масштабе модели):
 а) заводское расположение электродов,
 б) модернизированное положение электродов.

Таким образом, корректировка гидродинамики ванны стекловаренной печи посредством нахождения оптимального места установки электродов позволило добиться существенного снижения энергозатрат на стекловарение. Предполагаемая расчетная экономическая выгода для исследуемой электрической стекловаренной печи составила более полутора миллионов рублей в год. Помимо этого, повышение качества вырабатываемой стекломассы позволит снизить количество брака как минимум на 10%, что также принесет положительный экономический эффект.

Физическое моделирование обходится дешевле исследования на реальных стекловаренных печах, позволяет детально проанализировать гидродинамику бассейна стекловаренной печи, произвести конструктивные изменения варочного бассейна, свободно варьировать основными технологическими параметрами, однако следует отметить, что создание физической модели весьма трудоемкий процесс. Сегодня все чаще вместо физического моделирования того или иного процесса начинают применять математические модели, которые позволяют с большей точностью выявлять технологические параметры работы стекловаренных печей. Но в свою очередь математическое моделирование основывается на знании свойств изучаемой среды, которые на сегодняшний день еще не достаточно изучены. Более того, любые новые данные, полученные посредством математического моделирования требуют подтверждения на физических моделях.

Список литературы:

1. *Воробьев, Х. С.* Теплотехнологические процессы и аппараты силикатных производств / Х. С. Воробьев, Д. Я. Мазуров, А. А. Соколов // – М.: Изд. «Высшая школа», 1965. – 185 с.
2. *Дзюзер, В. Я.* Проектирование энергоэффективных стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер // Стекло и керамика. – 2008. – №9. – С. 5 – 9.
3. *Соколов, А. А.* Моделирование процессов гидродинамики вязких расплавов / А. А. Соколов, И. М. Шейнкоп, К. А. Пчеляков // – М.: «Издательство литературы по строительству», 1972. – 192 с.
4. *Яцваку, К.* Геометрия печи на 25 – 45% определяемая компьютером / К. Яцваку, М. Гмайнер, М. Кунц // Стекло и керамика. – 2011. – №7. – С. 10 – 13.
5. *Симс Р.* Барботажи или барьерный электроподогрев – вот в чем вопрос / Р. Симс // Стекло и керамика. – 2011. – №3. – С. 6 – 9.
6. *Муисенберг, Е.* Какова идеальная глубина бассейна стекловаренной печи? / Е. Муисенберг, М. Муисенберг, Й. Чмелар // Стекло и керамика. – 2010. – №12. – С. 10 – 13.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ УПЛОТНЕНИЯ ПРЕСС-ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОПОКОВИДНЫХ ПОРОД НА ПРОЧНОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

**Котляр В.Д., канд. техн. наук, доцент,
Терёхина Ю.В., аспирант,
Устинов А.В., аспирант**

Ростовский государственный строительный университет

Во многих регионах России запасы традиционного качественного глинистого сырья весьма ограничены. Предприятия вынуждены использовать глинистое сырье, обладающее неудовлетворительными керамическими свойствами - высокой чувствительностью к сушке, большой воздушной усадкой, наличием крупнозернистых карбонатных включений, присутствием соединений серы, водорастворимых солей и т. д. Работы, проводимые на протяжении ряда последних лет в Ростовском государственном строительном университете, совместно с региональными геологическими организациями показали, что кремнистые опалкristобалитовые породы - опоки и их разновидности (опоковидные породы), могут стать серьезной сырьевой базой промышленности стеновой керамики [1]. Опоки – лёгкие плотные тонкопористые породы, состоящие в основном из мельчайших (менее 0,005 мм) частиц опала. Средняя плотность опок составляет 1100-1600 кг/м³, пористость достигает 55 %. Постоянной составляющей опок являются глинистые минералы, присутствующие в том или ином количестве. Они широко распространены в Западной Сибири, районах Поволжья и Дона, на восточных и южных склонах Уральского хребта, в центральных и западных областях России, Ленинградской области, Дальнем Востоке, на о. Сахалин, на Камчатке, Кольском полуострове, Северном Кавказе и в других районах. Проведённые многочисленные лабораторно-технологические исследования и заводской опыт показали, что различные литологические разновидности опок являются перспективным сырьём для производства стеновой керамики. На основе проведённых работ нами была разработана геолого-технологическая классификации опок и опоквидных пород, как сырья для производства стеновой керамики и методика их оценки в этом качестве [2,3]. Установлено, что для опок, являющихся камневидным трудноразмокаемым в воде сырьём, более приемлемой является технология компрессионного прессования изделий с сухой (полусухой) схемой подготовки пресс-порошка, и основными техноло-

гическими факторами являются степень измельчения исходного сырья, степень уплотнения пресс-порошка и температура обжига. При этом, говоря о степени уплотнения пресс-порошка, необходимо иметь в виду, что она зависит в первую очередь от влажности пресс-порошка и удельного давления прессования. Оптимальная температура во многом определяется вещественным составом исходного сырья, а степень измельчения - исходя из технологических возможностей и требуемых свойств изделий.

Основным показателем качества для изделий стеновой керамики является марка по прочности, устанавливаемая по пределу прочности при сжатии и изгибу. В общем случае, прочность любого материала зависит от вещественного состава и его структуры. При лабораторно-технологических испытаниях можно говорить о пригодности сырья для производства керамического кирпича при минимальных показателях предела прочности при сжатии 15 МПа, при этом соответствующем пределе прочности при изгибе. Нами были проведены масштабные экспериментальные исследования о влиянии степени уплотнения пресс-порошка на прочностные свойства лабораторных образцов и стандартных изделий изготовленных из опок различных литологических разновидностей.

Как показали результаты проведённых исследований на прочность обожжённого материала, как и на прочность прессовок, весьма существенное влияние оказывает степень уплотнения пресс-порошка, определяемая его влажностью и давлением прессования [4]. На рисунках 1-4 в качестве примера представлены графики зависимости предела прочности образцов при сжатии от давления прессования и влажности пресс-порошка для некоторых из изученных разновидностей опок, относящимся к различным литологическим разновидностям. Зерновой состав измельчённого сырья характеризовался наибольшей крупностью зёрен 2,5мм (табл. 1). Гранулометрический состав увлажнённого пресс-порошка приближался к рекомендуемому. Предварительно были определены наиболее оптимальные температуры обжига для различных литологических разновидностей опок.

Таблица 1 - Зерновой состав измельченных проб опок

Содержание фракций, мм, % по массе				
2,5-1,25	1,25-0,63	0,63-0,315	0,315-0,16	< 0,16
13-17	19-24	16-21	17-22	23-28

Результаты экспериментальных исследований позволили выявить некоторые закономерности влияния давления прессования и влажности пресс-порошка на прочность обожжённых образцов из опок.

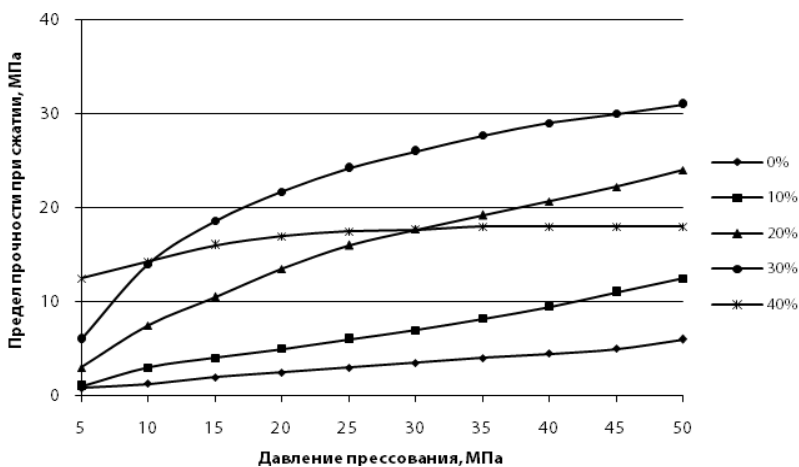


Рис. 1. Влияние влажности пресс-порошка и давления прессования на прочность образцов на основе опоки Вольского месторождения (опока типичная, среднеглинистая, температура обжига 1040-1060 °С)

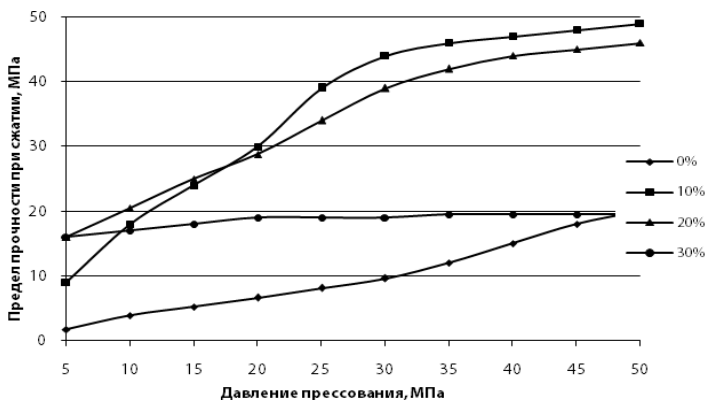


Рис. 2. Влияние влажности пресс-порошка и давления прессования на прочность образцов на основе опоки Шевченковского месторождения (опока глинистая, температура обжига 1000-1020 °С)

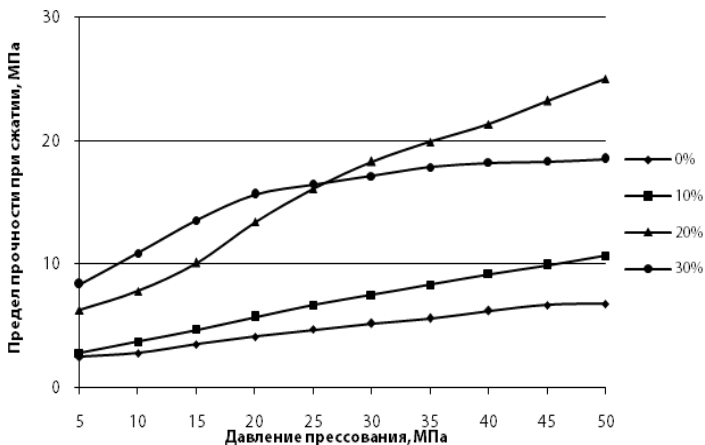


Рис. 3. Влияние влажности пресс-порошка и давления прессования на прочность образцов на основе опоки Баканского месторождения (опока карбонатная среднеглинистая, температура обжига 1000-1020 °С)

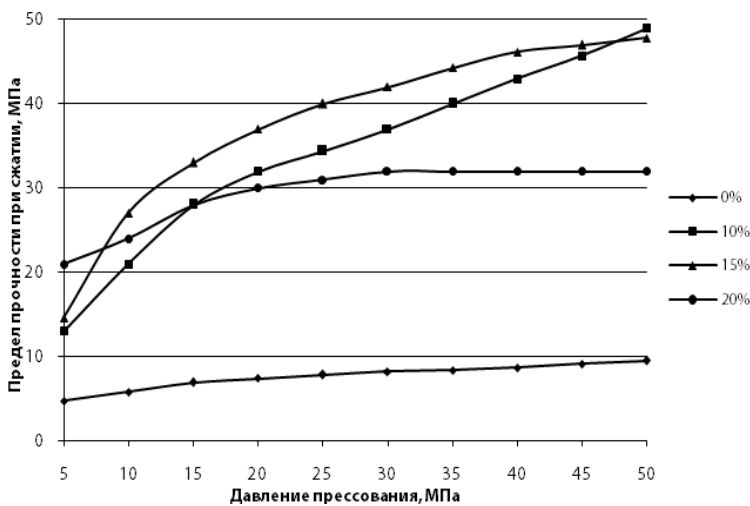


Рис. 4. Влияние влажности пресс-порошка и давления прессования на прочность образцов на основе опоки Нагольновского месторождения (опока карбонатная малоглинистая, температура обжига 1040-1060 °С)

С увеличением давления прессования прочность образцов почти равномерно возрастает, что обусловлено сближением частиц пресс-порошка и увеличением площади контактов между частицами, что является одним из основных факторов спекания. Исключение составляют образцы, отпрессованные из пресс-порошков с повышенной влажностью. При определённом давлении, когда прессовки характеризуются двухфазным состоянием (твёрдая и жидкая фаза) прочность обожжённых образцов практически перестаёт увеличиваться.

1. Наибольшие показатели прочности наблюдаются в определённом и достаточно широком интервале влажности. Для опок «нормальных» это 20-30 %, для опок глинистых, высококарбонатных – 10-20 %. Наблюдается определённая закономерность, чем выше максимальная плотность прессовок в пересчёте на твёрдую фазу, тем выше прочность обожжённых образцов. В некоторых случаях, при достаточно высокой влажности пресс-порошка происходит дополнительное уплотнение отпрессованных образцов за счёт воздушной усадки и соответственно увеличение прочности после обжига.

2. Максимальное увеличение прочности в интервале давлений от 5 до 50 МПа наблюдается для пресс-порошков в интервале оптимальной влажности. Для большинства опоковидных пород происходит увеличение прочности в 4-8 раз. В тоже время для пресс-порошков с пониженной влажностью увеличение прочности, как правило, значительно меньше. Для пресс-порошков с повышенной влажностью не наблюдается значительного увеличения прочности с повышением давления.

3. Для некоторых разновидностей опоковидных пород характерным является то, что при давлении выше 30-40 МПа на образцах начинают проявляться перепрессовочные трещины, связанные с упругим расширением, и которые в большей мере проявляются после обжига. Они образуются практически независимо от времени, стадийности прессования, выдержки при конечном давлении. Это говорит о том, что упругое расширение обусловлено не только отрицательным влиянием запрессованного воздуха, но и в значительной мере упругой деформацией частиц, слагающих опоки. Исследования показали, что более склонными к таким дефектам являются опоки, содержащие слюдястые минералы.

4. Для сухих пресс-порошков характерным является то, что при высоких давлениях прессования образуются выпрессовочные трещинки, наблюдается так называемый эффект шелушения поверхности, который также в большей мере проявляется после обжига, и в результате чего снижается прочность образцов.

5. При увеличении степени измельчения исходного сырья прочность обожжённых образцов значительно увеличивается. Наиболее интенсивное увеличение прочности наблюдается при более тонком измельчении плотных и твёрдых разновидностей опоковидных пород. Объяснением этому является увеличение общей поверхности зёрен материала и, как следствие, ростом свободной поверхностной энергии и площади взаимных контактов между зёрнами.

6. Предел прочности при изгибе, по соответствию с пределом прочности по сжатию, при оптимальных параметрах прессования для опок значительно превышает необходимые требования. Особенно повышенными показателями по изгибу отличаются карбонатные опоки. Этому есть закономерное объяснение, связанное с минералогическими преобразованиями при обжиге. При испытаниях стандартного полнотелого кирпича на основе карбонатных опок его марка, как правило, определяется пределом прочности при сжатии.

Подводя итог, можно констатировать, что на основе опок вполне возможно получение обожжённых изделий необходимой прочности. При этом, в отличие от суглинков, регулируя степень уплотнения пресс-порошка и степень измельчения исходного сырья можно значительно изменять прочностные показатели обожжённых изделий. Данный аспект делает опоки достаточно технологичным сырьём для производства стеновой керамики.

Список литературы:

1. *Котляр, В. Д.* Опоки – перспективное сырье для стеновой керамики / В. Д. Котляр, Б. В. Талпа // *Строительные материалы*. 2007. - № 2. - С. 31-33.
2. *Котляр, В. Д.* Классификация кремнистых опоковидных пород как сырья для производства стеновой керамики / В. Д. Котляр // *Строительные материалы*. – 2009. - № 3. - С. 24-27.
3. *Котляр, В. Д.* Оценка кремнистых опоковидных пород для производства керамического кирпича / Б. В. Талпа, В. Д. Котляр, Ю. В. Терёхина // *Строительные материалы*. – 2010. - № 12. - С. 20-22.
4. *Котляр, В. Д.* Особенности прессования керамических порошков на основе опок при производстве стеновой керамики / В. Д. Котляр // *Строительные материалы*. – 2009. - № 12. - С. 28-32.

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ КЕРАМИКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Кривобок Р.В., канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник,
Романова О.А., канд. техн. наук, мл. научн. сотрудник,
Лисачук Г.В., д-р техн. наук, профессор,
Белостоцкая Л.А., канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник,
Трусова Ю.Д., ст. научн. сотрудник**
*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»*

Использование стеклокристаллических покрытий по керамике специального назначения дает возможность эффективно решать сложные задания в области современных строительных технологий.

В настоящее время образ жизни человека характеризуется повышенной концентрацией различных видов электромагнитных излучений (ЭМИ), в том числе, промышленного, медицинского, исследовательского оборудования, теле- и радиостанций, спутниковой и сотовой связи. В связи с этим весьма существенной становится проблема защиты от негативного влияния ЭМИ биологических и технических объектов путем создания строительных элементов с покрытиями специального назначения.

Обзор существующих разработок в области создания защитных материалов показал, что перспективным направлением является разработка технологии получения керамических облицовочных материалов, а именно: керамических композиций с диэлектрической матрицей и проводником (полупроводником) или магнитным материалом в качестве наполнителя. В этом случае основной проблемой становится получение защитных керамических материалов и покрытий по композиционной технологии с учетом необходимости сохранения физических свойств добавки при высокотемпературной термообработке композиций (~1000°C), что не всегда является возможным ввиду реакционного взаимодействия добавки с материалом. Эта проблема может быть решена путем направленной кристаллизации ферромагнитной фазы непосредственно в среде матричного материала. Благодаря такому подходу к синтезу заданной фазы создаются условия получения однородной тонкодисперсной структуры магнитного наполнителя.

Практическое значение полученных результатов для строительной промышленности заключается в создании керамических изделий со специальными свойствами. Разработаны составы и ресурсо- и энерго-

сберегающая технология стеклокристаллических покрытий по керамике методом направленной кристаллизации с использованием прекурсоров, что обеспечит эффективную защиту биологических и технических объектов от влияния электромагнитного излучения.

Для полученных керамических изделий установлено снижение действия электромагнитного излучения в диапазоне частот 26 ГГц ÷ 36 ГГц в среднем на 21,5 дБ по сравнению с 1,1 дБ для традиционной облицовочной керамики.

Представлены результаты экспериментальных исследований экранирующей способности разработанных композиционных материалов, проведенных в лабораторных условиях кафедры теоретической радиофизики ХНУ им. В.Н. Каразина, которые подтвердили возможность использования разработанных керамических композиций в качестве материалов, имеющих по существующей классификации достаточный уровень защиты от действия электромагнитного излучения.

Результаты представленных разработок свидетельствуют о том, что полученный облицовочный композиционный материал на основе графитсодержащей массы и покрытия, содержащего феррит кобальта, имеет уровень защитных свойств, отвечающий современным требованиям к защитным материалам на пространстве стран СНГ.

Табл.

Коэффициент экранирования различными образцами керамики

№ п/п	Шифр образца	Значение коэффициента экранирования при частоте излучения, дБ					
		26 ГГц	28 ГГц	30 ГГц	32 ГГц	34 ГГц	36 ГГц
1	Масса Завод + Глазурь Завод	0,9	0,4	0,9	1,6	1,7	0,9
2	Масса Завод	1,5	1,4	1,5	1,7	1,7	1,5
3	Масса Завод + Глазурь CF	1,5	0,6	1,2	2,0	1,9	1,5
4	Масса Завод + Глазурь NF	0,8	0,6	1,5	2,2	1,7	0,8
5	Масса Эксп 1 + Глазурь CF	18,5	21,5	21,8	24,5	25,2	25,6
6	Масса Эксп 1 + Глазурь NF	–	12,0	13,0	15,2	17,8	18,7
7	Масса Эксп 1	18,5	21,5	21,8	24,5	25,2	25,6
8	Масса Эксп 2	8,6	9,5	9,3	9,3	9,5	8,6

Коэффициент экранирования – это суммарное значение коэффициентов поглощения и отражения (рис.1). Данная зависимость имеет вол-

новой характер для глазурованных плиток на заводской основе, а для образцов из экспериментальной керамической массы зависимость имеет почти линейный характер.

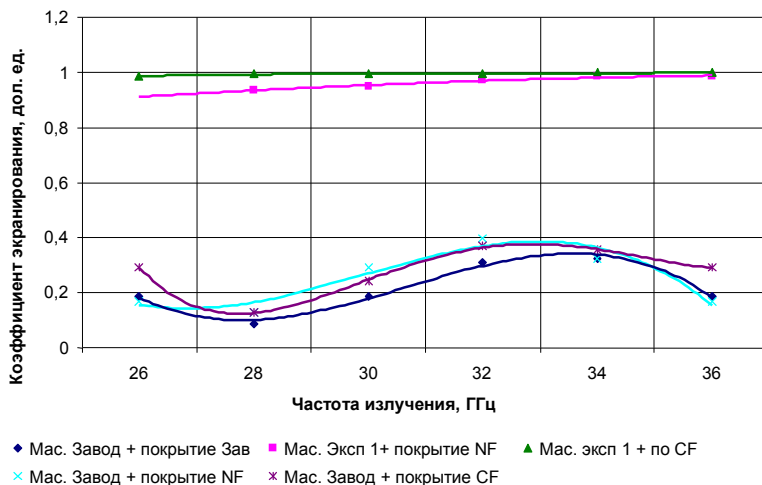


Рис. 1. Зависимость коэффициента экранирования электромагнитной волны защитных материалов от частоты излучения

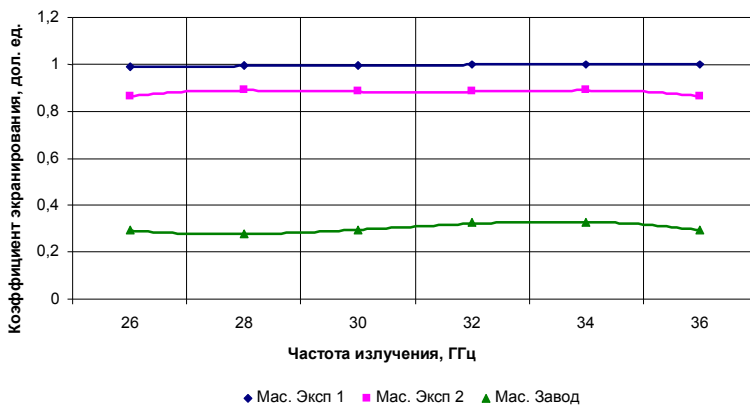


Рис. 2. Зависимость коэффициента экранирования электромагнитной волны защитных материалов от частоты излучения

Средние значения коэффициента экранирования для образцов с покрытиями составов CF и NF на заводской подложке почти не отлича-

ются и составляют 0,28 та 0, 246 соответственно, а для образцов с этими же покрытиями на графитсодержащей массе – 0,993 та 0,965 соответственно.

Экранирующие свойства (рис.2) керамической массы заводского производства находятся на довольно низком уровне. В свою очередь, керамические подложки, изготовленные из экспериментальных масс, характеризуются высокими коэффициентами экранирования электромагнитной волны, что дает возможность использования данных материалов в качестве базового слоя для стеклокристаллических покрытий в составе композиционных защитных элементов.

В таблице приведены пределы содержания компонентов в оптимальных составах стеклокристаллических покрытий.

Состав исходного стекла	Содержание компонентов, масс. %							
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO
Пределы содержания компонента	40,9- 49,1	9,1- 10,45	5,1- 6,9	3,5- 8,75	1,5- 3,75	15,9- 21,1	9- 12	9- 12

Проведенные натурные испытания специальной керамики со стеклокристаллическими ферритсодержащими покрытиями в ООО «Терра-АВТ» (г. Харьков) для защиты персонала от воздействия электромагнитного излучения подтвердили снижение напряженности электромагнитного поля в частотном диапазоне от 80 МГц до 1000 МГц в среднем почти в 10 раз.

Таким образом, разработана технология получения композиционного покрытия путем направленного синтеза ферритовой фазы в среде стекломатрицы. Разработана технология получения композиционной керамической основы, содержащей графитовый наполнитель.

Впервые создан многослойный облицовочный керамический материал, обладающий защитными от ЭМИ свойствами. Достоинствами материала являются его относительная дешевизна, экологическая чистота, долговечность, способность работать в широком диапазоне частот излучения.

Экспериментально доказаны достигнутые значения коэффициента экранирования, отвечающие удовлетворительному уровню защиты от негативного влияния электромагнитного излучения.

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ CaO - H₂O

**Кудеярова Н.П., канд. техн. наук, профессор,
Бушуева Н.П., канд. техн. наук, доцент,
Бушуев Д.А., ассистент**

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

Реакции взаимодействия извести с H₂O необратимы и, не доходя до состояния равновесия в системах из пересыщенного по отношению к гидроксиду кальция раствора, начинается его выпадение в виде устойчивых кристаллов. В этом случае важным является установление степени неравновесности данной системы и определение полей устойчивости оксида и гидроксида кальция в зависимости от активной концентрации ионов порового электролита и рН-среды. Расчет ионных равновесий в системе CaO - H₂O позволяет с большей степенью достоверности установить состав жидкой фазы с учетом всех видов ионов и молекул, находящихся в контакте как с исходным вяжущим, так и с гидратными продуктами, что позволяет управлять этими процессами.

Для экспериментального исследования механизма гидратации гидроксида кальция проведено одновременное потенциометрическое определение величин рН и рСа. Определение рСа проводилось с помощью ионоселективного электрода типа ЭМ-Са-01 на иономере ЭВ-74. Измерения рН и рСа проводились непосредственно в суспензии, приготовленной из смеси Ca(OH)₂ и H₂O в соотношении 1:1, без выделения жидкой фазы.

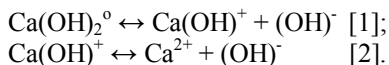
Для расчета ионных равновесий использована методика, разработанная Бабушкиным В.И. [1], с учетом всех видов частиц, участвующих в растворении, гидролизе и кристаллизации при соответствующих значениях рН. Наиболее вероятной схемой процесса гидратации оксида кальция является так называемая «сквозьрастворная» схема, обеспечивающей электронными переходами образованием непосредственно на поверхности оксида кальция кристаллов гидроксида. Согласно данной схеме прямой переход CaO_{кр.} в Ca(OH)_{2кр.} невозможен, а в процессе образования гидроксида участвуют различные виды частиц: Ca²⁺, Ca(OH)⁺, Ca(OH)₂⁰, (OH)⁻, H₂O.

Энергетические расчеты элементарных актов гидратации CaO [2] показали, что молекулы воды при ее соприкосновении с поверхностью оксида кальция могут прочно удерживаться на его поверхности в центре плоскостей 100 и 010, образуя свободные гидроксильные группы. Де-

формация связей Н-О-Н воды, находящейся на поверхности оксида, облегчает ее диссоциацию. Выделяемого тепла в количестве 150 кДж/моль достаточно для возбуждения электронного перехода иона $(\text{OH})^-$ к иону Ca^{2+} в решетке оксида с образованием $\text{Ca}(\text{OH})^+$, а также электронного перехода от O^{2-} к H_2O с образованием двух ионов $(\text{OH})^-$ на поверхности оксида. Поэтому процесс гидратации оксида кальция включает: капиллярное впитывание воды частицами извести, связанное с чисто физической адсорбцией; хемосорбцию воды поверхностью кристаллов CaO и образование промежуточной фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$; кристаллизацию твердой фазы $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{кр}}$ в зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз. Следует также отметить, что первая стадия процесса гидратации является не просто растворением CaO в воде на составляющие ее ионы, а представляет собой химическую реакцию ионизации CaO и H_2O с образованием Ca^{2+} и $2(\text{OH})^-$.

Гидроксид кальция входит в состав многих вяжущих, поэтому важно изучить поведение его в растворе, определить термодинамические свойства.

Диссоциация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит в две стадии:



Степень диссоциации α имеет огромное значение для анализа химической активности $\text{Ca}(\text{OH})_2$, она составляет на первой и второй стадии диссоциации 10,86 и 1,76% соответственно. Таким образом, в наибольшей степени происходит диссоциация по первой ступени, катионы $\text{Ca}(\text{OH})^+$ ведут себя как более слабое основание, отрицательным ионам $(\text{OH})^-$ труднее оторваться от катиона $\text{Ca}(\text{OH})^+$, чем от нейтральной молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для определения констант диссоциации по первой и второй стадии необходимо использовать закон разбавления Оствальда:

$$K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

где K – константа диссоциации, c – молярная концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе, моль/л.

Константы диссоциации при этом равны:

$$\begin{aligned} K_1 &= [\text{Ca}(\text{OH})^+][(\text{OH})^-]/[\text{Ca}(\text{OH})_2^0] = 1,4 \cdot 10^{-1}; \\ K_2 &= [\text{Ca}^{2+}][(\text{OH})^-]/[\text{Ca}(\text{OH})^+] = 4,3 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Содержание всех форм ионов (молекул) извести в растворе принимаем за 100% и, зная константы диссоциации, получаем:

$$\% \text{Ca(OH)}_2^0 = 100 \frac{[(\text{OH})^-]^2}{\{[(\text{OH})^-]^2 + K_1[(\text{OH})^-] + K_1K_2\}};$$

$$\% \text{Ca(OH)}^+ = 100 \frac{[(\text{OH})^-]K_1}{\{[(\text{OH})^-]^2 + K_1[(\text{OH})^-] + K_1K_2\}};$$

$$\% \text{Ca}^{2+} = 100 \frac{K_1K_2}{\{[(\text{OH})^-]^2 + K_1[(\text{OH})^-] + K_1K_2\}}.$$

Исследуя процесс растворения, гидратации СаО и диссоциации в зависимости от температуры, рассчитано процентное содержание ионов по вышеуказанным уравнениям, результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание различных ионов кальция в зависимости от значения рН раствора

Температура, °С	Содержание СаО, г/л Н ₂ О	рН	Содержание ионов, %			
			(ОН) ⁻	Ca(OH) ₂ ⁰	Ca(OH) ⁺	Ca ²⁺
0	1,300	12,66	0,0464	14,68	44,28	41,04
15	1,220	12,64	0,0430	13,32	43,34	43,34
40	1,130	12,60	0,0400	12,10	42,36	45,54
50	0,917	12,51	0,0328	9,20	39,29	51,51
60	0,818	12,47	0,0290	7,72	37,28	55,00
82	0,657	12,37	0,0235	5,60	33,36	61,04
90	0,591	12,32	0,0210	4,85	32,30	62,85
99	0,523	12,27	0,0186	3,86	29,03	67,12
125	0,380	12,13	0,0136	2,28	23,48	74,24
150	0,247	11,95	0,0088	1,05	16,81	82,14
200	0,050	11,25	0,0018	0,05	4,02	95,93
250	0,037	11,12	0,0013	0,03	2,93	97,04

Результаты расчетов, представленные в таблице 1, свидетельствуют о присутствии в растворе недиссоциированного Са(ОН)₂ в количестве 14,68 – 2,28% при нагревании суспензии Са(ОН)₂:Н₂О=1:1 до температуры 125°С, причем повышение температуры снижает его содержание. При дальнейшем повышении температуры до 250°С наблюдается понижение рН-среды, так как растворимость СаО снижается до 0,037 г/л, при этом снижается количество недиссоциированного Са(ОН)₂ практически до 0% и возрастает степень диссоциации гидроксида кальция на ионы Са(ОН)⁺ и Са²⁺, причем присутствует преимущественно катион Са²⁺ (82,14 – 97,04%).

Следовательно, степень диссоциации зависит от величины насыщения гидроксида кальция в растворе; при $\text{pH} < 12$ (полунасыщенный раствор) и температуре $150 - 250^\circ\text{C}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на $\sim 99\%$ диссоциирует на ионы, причем концентрация иона Ca^{2+} возрастает в большей степени в сравнении с концентрацией иона $\text{Ca}(\text{OH})^+$, достигая значения $97,04\%$.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод: гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, участвующий в процессах твердения вяжущих веществ, диссоциирует практически полностью при повышенных температурах (выше 150°C) и пониженных значениях pH -среды. Создавая благоприятные условия для его диссоциации, проявляется тенденция для изменения валентных состояний ионов кальция, повышается их активность к химическому взаимодействию с другими компонентами вяжущих и образованию различных гидратных кальцийсодержащих соединений.

Список литературы:

1. *Бабушкин, В. И.* О некоторых новых подходах к использованию методов термодинамики в решении проблем технологии вяжущих и бетонов / В. И. Бабушкин // Цемент и его применение. – 1998. – № 5-6. С. 50-56.
2. *Huisheng, Shi.* Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime / Shi Huisheng, Zhao Yujing, Li Wenwen. // *Gem. and Consr. Pes.* – 2002. – № 5. – С. 789 – 793.

МОДИФИКАЦИЯ ГИПОТЕЗЫ ПРАНДТЛЯ В МОДЕЛИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

**Кузнецов В.А., д-р техн. наук, профессор,
Рязанцев О.А., аспирант**

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

При расчете обтекания стен печи турбулентным газовым потоком требуется определять напряжение трения на стенке $\sigma_{ст}$ или заменяющую его динамическую скорость $u_* \equiv (\sigma_{ст}/\rho_{ст})^{1/2}$, где $\rho_{ст}$ – плотность газов на стенке. Известно, что величина напряжения трения пропорциональна кинематическому коэффициенту вязкости $\nu_{ст}$ и производной от скорости газа по нормали y , взятым непосредственно на поверхности стенки:

$$\sigma_{ст} = \rho_{ст} \nu_{ст} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{ст}. \quad (1)$$

Для неизотермических газов следует учитывать изменение плотности среды в пограничном слое. При численном моделировании различают плотность газов $\rho_{ст}$ на поверхности стенки и плотность ρ в узле сетки близком к стенке.

В пристенной области изотермического пограничного слоя справедлива полуэмпирическая гипотеза Прандтля, согласно которой турбулентные пульсации компонент скорости по абсолютной величине пропорциональны градиенту продольной скорости. Распространим ее на неизотермические условия, считая приближенно касательное напряжение вблизи стенки постоянным и равным сумме напряжений, возникающих вследствие молекулярного и турбулентного переноса:

$$\sigma_{ст} \equiv \rho_{ст} u_*^2 = \rho \nu \left(\frac{du}{dy} \right) + \rho l^2 \left(\frac{du}{dy} \right)^2.$$

Если принять плотность ρ вблизи стенки постоянной, то ее можно ввести под знаки дифференцирования и придать равенству вид уравнения

$$u_*^2 \approx \nu \left(\frac{du_{п}}{dy} \right) + l^2 \left(\frac{du_{п}}{dy} \right)^2. \quad (2)$$

Здесь для краткости записи введено понятие скорости $u_{п}$, приведенной к изотермическим условиям,

$$u_{п} = u \sqrt{\rho/\rho_{ст}},$$

и учтено, что в реальных условиях плотность среды вблизи стенки не остается постоянной, а плавно изменяется от $\rho_{ст}$ до ρ , что прежде всего сказывается на молекулярной составляющей касательного напряжения, которая преобладает в вязком подслое. Поэтому соотношение плотностей в первом слагаемом правой части равенства заменено усредняющим квадратным корнем из его величины.

Квадратное уравнение (2) представим в безразмерной форме:

$$l_+^2 \left(\frac{du_n^+}{dy_+} \right)^2 + \frac{du_n^+}{dy_+} - 1 \approx 0.$$

где u_n^+ – приведенная безразмерная скорость ($u_n^+ = u_n/u_*$), l_+ и y_+ – безразмерные длина пути смещения и расстояние по нормали к стенке:

$$l_+ \equiv lu_* / \nu, \quad y_+ \equiv yu_* / \nu.$$

Его решение имеет вид

$$\frac{du_n^+}{dy_+} = \frac{\sqrt{4l_+^2 + 1} - 1}{2l_+^2}, \quad (3)$$

позволяющий применять при формулировке граничных условий методику, разработанную для изотермической среды [1], при условии замены реальной скорости неизотермической среды u приведенной скоростью u_n . Интегрируя выражение (3) с учетом изменения длины пути смещения l_+ по координате y_+ [1], получим распределение безразмерной приведенной скорости вблизи стенки, представленное на рис. 1.

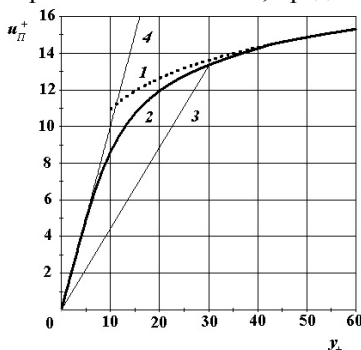


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости u_n^+ от расстояния y_+ : 1 – логарифмическая, 2 – переходная; 3 – хорда, 4 – касательная

Так как в дискретном выражении скорости газа возникает погрешность вычисления производной в формуле (1) в точке начала координат из-за различия углов наклона хорды 3 и касательной 4 (см. рис. 1), то предлагается уточнить значение односторонней производной, поделив ее дискретную величину на соотношение $u_{п}^+/y_+$:

$$u_*^2 = v_{ст} \frac{u_{п} - u_{ст}}{y} \frac{y_+}{u_{п}^+}. \quad (4)$$

По значению динамической скорости u_* уточняется безразмерное расстояние y_+ до ближайшего к стенке узла сетки, затем вычисляется турбулентная вязкость ν_T в ближайшем к стенке узле сетки:

$$\frac{\nu_T}{\nu} = l_+^2 \frac{du_+}{dy_+} = l_+^2 \frac{du_{п}^+}{dy_+} \sqrt{\frac{\rho_{ст}}{\rho}} = \frac{\sqrt{4l_+^2 + 1} - 1}{2\sqrt{\rho/\rho_{ст}}}.$$

Таким образом, в результате модификации полуэмпирической гипотезы турбулентности Прандтля граничные условия к дифференциальным уравнениям переноса количества движения для неизотермической среды не только полностью определены, но и приведены к корректному дискретному виду.

Плотности конвективного теплового потока внутри печи от газообразной среды к футеровке вычисляются, исходя из допущения, что непосредственно на твердой поверхности конвекция отсутствует, и перенос теплоты осуществляется теплопроводностью по закону Фурье,

$$q_{к}^{ст} = -\lambda_{ст} \left(\frac{\partial t}{\partial y} \right)_{ст}, \quad (5)$$

где $\lambda_{ст}$ – коэффициент теплопроводности газообразной среды при температуре стенки $t_{ст}$. Для его вычисления используется аналогия процессов переноса количества движения и теплоты:

$$\lambda_{ст} \approx \rho_{ст} c_{ст} \frac{\nu_{ст}}{Pr_{ст}},$$

где $Pr_{ст}$ – число Прандтля, c – удельная массовая теплоемкость газов, Индекс «ст» здесь означает, что физические свойства среды соответствуют температуре поверхности стенки.

Аналогично формуле (4), односторонняя производная от температуры в выражении (5) вычисляется по тангенсу угла наклона хорды в графической зависимости разности значений температуры $(t - t_{ст})$ вбли-

зи стенки от расстояния y и корректируется делением на соотношение $T_+/(y_+Pr_{ст})$, которое в начале координат равно единице [1]:

$$q_{ст} = \rho_{ст} v_{ст} c_{ст} \frac{t - t_{ст}}{y} \frac{y_+}{T_+}. \quad (6)$$

Здесь применена безразмерная температура $T_+ = \rho c u_* (t - t_{ст}) / q_{ст}$, зависимость которой от безразмерного расстояния y_+ в пристеночном слое определяется приближенной формулой [1]:

$$T_+ \approx Pr_{т} u_+.$$

Подставив это выражение в равенство (6), получим формулировку граничных условий теплоотдачи в математической модели, лишь частично учитывающую изменение плотности среды вблизи стенки:

$$q_{ст} = \frac{\rho_{ст} c_{ст} u_*^2}{Pr_{т} u} (t - t_{ст}).$$

Здесь динамическая скорость u_* определяется с учетом неизотермичности газов по формуле (4). Так как при теплообмене плотность газовой среды в пристенной области изменяется от значения $\rho_{ст}$ до ρ , введем в расчетную формулу среднюю плотность:

$$q_{ст} = \sqrt{\rho_{ст} \rho} \frac{c_{ст} u_*^2}{Pr_{т} u} (t - t_{ст}). \quad (7)$$

Предложенное геометрическое усреднение плотностей является достаточно удобным, но несколько произвольным приемом, не гарантирующим в общем случае полной адекватности численного метода. Однако если учесть, что в высокотемпературных промышленных печах конвективный теплообмен составляет лишь небольшую часть (около 10 %) от общего количества передаваемого тепла, то можно считать точность формулировки граничных условий с помощью уравнения (7) в этих приложениях вполне приемлемой. Поиск более точного подхода к учету неизотермичности газов в пристенной области становится возможным лишь с привлечением экспериментальных данных.

Проверка разработанного алгоритма выполнена путем сравнения расчетных результатов с экспериментальными данными Тамониса [2], исследовавшего теплоотдачу высокотемпературных газов, протекающих с высокой скоростью по трубе диаметром 150 мм и длиной 4 м.

Сопоставление на рис. 2 расчетных результатов (сплошные линии) с экспериментальными данными (точки) показывает, что сформулиро-

ванные граничные условия приводят к несколько завышенной расчетной интенсивности охлаждения газов. Можно предположить, что при усреднении в формуле (7) плотность газов ρ в узле сетки, расположенном вблизи стенки, оказывает большее влияние на результаты расчета.

Действительно, замена в математической модели, учитывающей также и радиационный перенос энергии, граничных условий (7) формулой с другим усреднением плотности,

$$q_{ст} = \sqrt[3]{\rho_{ст}\rho^2} \frac{c_{ст}u_*^2}{\Gamma_{тu}} (t - t_{ст}), \quad (8)$$

приводит к лучшему соответствию результатов расчета экспериментальным точкам (см. пунктирную кривую на рис. 2).

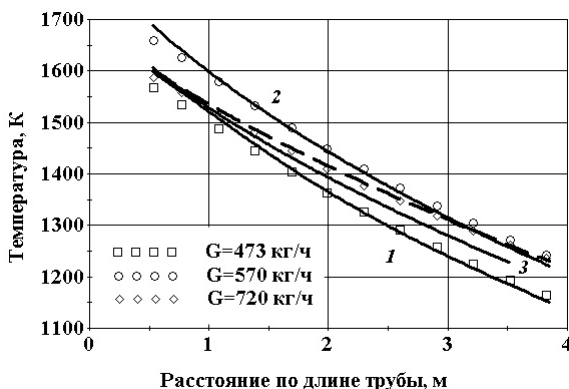


Рис. 2. Температура газообразной среды в эксперименте (точки) и в математической модели (сплошные линии) при массовом расходе G , равном: 1 – 473 кг/ч, 2 – 570 кг/ч; 3 – 720 кг/ч. Пунктир – при $G = 720$ кг/ч, граничные условия (8)

Список литературы:

1. Кузнецов, В. А. Математическая модель свободной конвекции воздуха в комнате / В. А. Кузнецов, В. П. Кожевников // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2008. № 7-8. – С. 15 - 27.
2. Тамонис, М. Радиационный и сложный теплообмен в каналах/ М. Тамонис //– Вильнюс: Моклас, 1981. – 252 с.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ШЛИКЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ AlN

Ларина К. В.,

Дитц А. А., канд. техн. наук, доцент
Томский политехнический университет

Развитие ряда областей новой техники вызывает необходимость создания керамических материалов, характеризующихся высокой термической стойкостью, инертностью к агрессивным средам, значительной механической прочностью и хорошими электроизоляционными свойствами при высоких температурах. Одним из наиболее перспективных материалов, отвечающих этим требованиям, является керамика на основе нитрида алюминия.

Применяемый в настоящее время разработчиками электронной аппаратуры оксид бериллия, который имеет лучшую среди диэлектриков теплопроводность, является остродефицитным, малодоступным и высокотоксичным материалом. В связи с этим приобретает особое значение поиск альтернативного материала. Одним из таких материалов является нетоксичный экологически чистый нитрид алюминия. К тому же, керамика из нитрида алюминия по коэффициенту теплового расширения ближе к кремнию и арсениду галлия, основа большинства кристаллов, применяемых в электронике, чем керамика из оксида бериллия.

Для производства керамических многослойных конденсаторов, монтажных подложек, интегральных микросхем или корпусов БИС и прочих электронных деталей и компонентов необходимо получать керамические (пластины) тонкие пленки. Для этого используют разные способы формования. На практике для формования тонких пленок (пластин) определенной толщины применение нашли следующие способы: литье (пластин) тонких пленок с помощью ракельного ножа (литьё на пленку), вальцевание и метод выдавливания.

Способ литья тонких пленок (пластин на плёнку). Согласно этому способу формования сырьевые материалы смешивают, с добавлением растворителей, пластификаторов, связки и т.д. Подготовленный шликер, льют на непрерывно движущуюся ленту и ракельным ножом регулируют толщину пленки. Подготовленный шликер определенной вязкости поступает в литьевую коробку, протекает через зазор между лентой и ракельным ножом, и протягивается транспортной лентой формируясь на ленте слоем определенной толщины и ширины. Толщина пленки оп-

ределается зазором между лентой и ножом, вязкостью шликера, скоростью движения ленты.

Кроме того шликер нужно лить так, чтобы не вызывать в нем не нужного напряжения. На толщину пленки влияют форма и угол лезвия ножа. Способом литья можно получать пленку толщиной от 0,03 до 1,5 мм.

Характеристики материалов. В работе использовали нитрид алюминия производства фирмы H.C. Starck Grade B. Порошок оксида иттрия производства фирмы H.C. Starck Grade C, для приготовления шликера использовали поливинилбутираль высший сорт, дибутилфталат, этиловый спирт и метилэтилкетон.

Диаграмма распределения частиц по размерам нитрида алюминия выполненная на приборе Shimadzu SALD 7101 представлена на рисунке 1а.

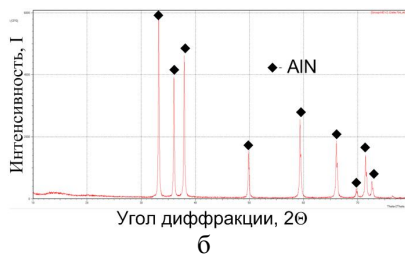
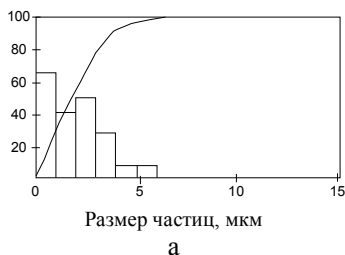


Рисунок 1. Результаты исследования порошка нитрида алюминия

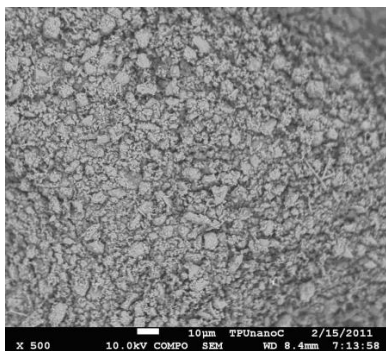


Рисунок 2. Микрофотографии порошка нитрида алюминия производства H.C. Starck

По данным рентгенофазового анализа, все рефлексы на дифрактограмме принадлежат нитриду алюминия рисунок 1б.

Порошок представлен частицами неправильной обломочной формы, микрофотографии сделанные на РЭМ марка JSM 7500 FA представлены на рисунке 2. Результаты РЭМ хорошо коррелируют с данными распределения частиц по размерам и данными БЭТ.

добавлении связки в виде порошка и проводить растворение и перемешивание в одном барабане. Пеногаситель добавляем за час до конца смешивания. Назначение пеногасителя – это помочь шликеру освободиться от газовых включений.

Полученный шликер сливаем через сито в емкость. На данной стадии необходимо контролировать плотность шликера и его вязкость.

Следующий этап приготовления шликера это вакуумирование. Вакуумирование проводилось с использованием специальной установки для вакуумирования. При остаточном давлении – 0,01 МПа, в течение 5 минут, За это время удалялись пузырьки воздуха в объеме шликера.

Литье шликера проводили на лабораторной установке САМ-L252ТВ фирмы КЕКО.

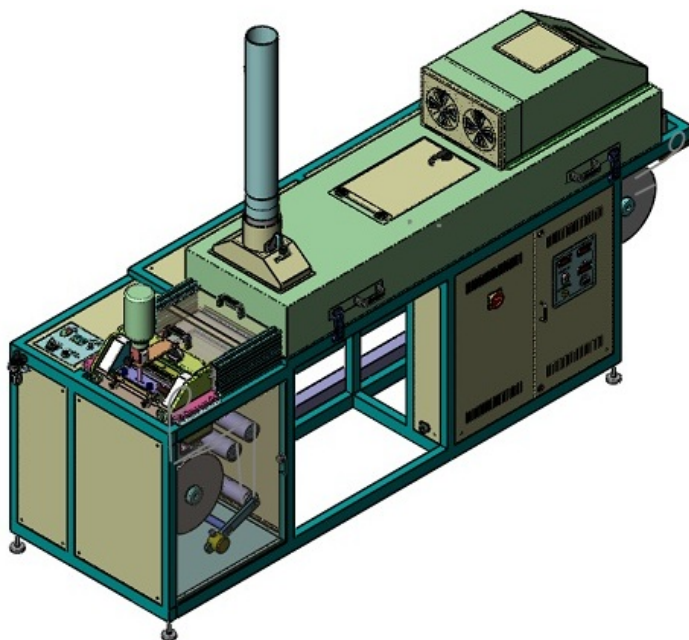


Рисунок 4. Схема литьевой машины

Машина имеет две регулируемые зоны сушки длиной около 1 метра, температура в каждой зоне может меняться в зависимости от применяемых растворителей. Скорость движения транспортерной ленты от 0,08 до 0,9 м/мин. Высота зазора ракельного ножа до 2 мм.

Результаты. В качестве основных растворителей после проведенного анализа литературы и первых экспериментов были выбраны следующие растворители этиловый спирт, метилэтилкетон, толуол. На рисунке 5 представлена диаграмма с областью изученных составов.

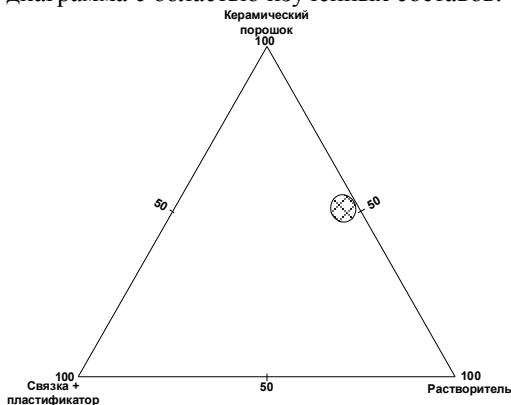


Рисунок 5. Диаграмма составов шликера

После сушки полученной литьем ленты, проводили ее исследование с помощью оптического микроскопа рисунок 6.

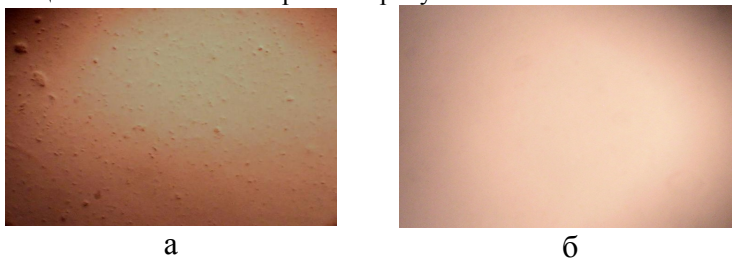


Рисунок 6. Фотографии отлитых керамических пленок

Поверхность отлитой пленки рисунок 6а состава С-10, была не ровная по всей поверхности, наблюдали бугры, впадины и различные включения. Для состава С-29 рисунок 6б картина была другая, поверхность ленты была ровной и гладкой, без раковин, и включений

Ровную и гладкую поверхность без дефектов удалось получить варьируя соотношения компонентов и время приготовления шликера для составов на разных растворителях.

Для определения плотности полученной керамической ленты ее сушили, затем нарезанные ровные квадраты замеряли с помощью штан-

генциркуля и взвешивали на весах. Затем полученные данные обрабатывались, и рассчитывалась плотность. Полученная сырая керамическая лента имеет плотность от 45 до 51 % от теоретической. Плотность не зависела от типа растворителей, а зависела от количества связки и пластификатора и керамического порошка в ее составе.

После проводили спекание отлитых подложек в высокотемпературной печи в среде азота. Спекали материалы при 1850 °С с выдержкой 3 часа.

После спекания образцы исследовали, определяли кажущуюся плотность, относительную плотность, пористость, водопоглощение гидростатическим взвешиванием, и на измерители добротности Тераметре Е6-3 определяли tgδ. Данные измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения свойств полученной керамики.

Состава	Кажущуюся плотность, г/см ³	Относительную плотность, %	Пористость, %	Водопоглощение	tgδ, *10 ⁴
С-29	3,27	98,2	0,75	0,1	10

Выводы:

1. Разработан состав шликера для получения керамических пленочных материалов методом шликерного литья на основу, сделан выбор компонентов и их соотношения (С-29).
2. Исследованы свойства приготовленных шликеров, плотность и вязкость.
3. Предложена технологическая схема приготовления шликера для литья керамических пленок на основу.

Список литературы:

1. G. N. Howatt, R. G. Breckenridge, and J. M. Brownlow, "Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors", J. Am. Ceram. Soc., 30 [8] 237-242 (1947)
2. Mistler RE, Twiname ER. "Tape Casting. Theory and practice." Westerville, OH: The American Ceramic Society; 2000.

Авторы выражают благодарность Нано-Центру ТПУ за проведение инструментальных исследований.

"Работа поддержана Минобрнауки РФ, Договор №13.G25.31.0021 (18-247/10)".

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК «ЛИТОПЛАСТ М» НА ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНЯНЫХ МАСС

Маркова С.В.,

Кормина И.В.

ООО «Полипласт Новомосковск»

Турлова О.В.

Уральский Федеральный Университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

В керамической промышленности одним из наиболее эффективных способов регулирования пластических свойств глиняных масс является использование пластификаторов. При производстве стенового кирпича физические свойства формовочной массы, пожалуй, являются самыми важными.

Подобрать пластификатор к массам, состоящих из нескольких глин и заполнителя достаточно сложно, поскольку пластичность глин более всего зависит от их дисперсности и минералогического состава, поэтому к каждой конкретной глине подходит определенный разжижитель.

В данной работе приведены результаты исследований действия новых эффективных разжижающих добавок серии «Литопласт М» производства компании ООО «Полипласт Новомосковск». Данные разжижители позволяют снизить влажность формовочной массы, улучшая при этом реологические свойства.

В серию «Литопласт М» входят пять типов разжижителей различной органической природы и физико-химическими свойствами, эффективность действия которых зависит от минерального состава сырья. Разжижители представляют собой комплексы поверхностно-активных веществ направленного синтеза, в которых за счет химического модифицирования полиметиленафталинсульфонатов (ПНС) изменена структура полимеров.

Разжижители содержат в молекуле одну или несколько полярных групп и диссоциируют в водном растворе с образованием длинноцепочечных анионов, определяющих их поверхностную активность. При адсорбции за первым слоем молекул ПАВ возможно образование второго слоя, когда гидрофобные радикалы взаимодействуют между собой, а полярные группы обращены к воде. Такое строение диффузной оболочки позволяет глинистым частицам хорошо скользить относительно друг друга. В результате таких процессов понижается вязкость.

В представленной работе изучено влияние «Литопластов М» на свойства глины Красноармейского и суглинка Асиновского месторождения, которые используются для производства стенового кирпича.

Определение пластичности глин производилось по косвенным признакам. Верхний предел влажности оценивался с помощью балансирующего конуса, нижний предел – при раскатывании в жгут.

Поскольку глины разнообразны по своим свойствам, то и подходов по подбору пластификаторов к ним существует несколько.

На глину Красноармейского месторождения оказывает разжижающее действие добавки чистого Литопласта 1,3 и 5М в количестве 0,3%. Но наиболее эффективно, в данном случае, действует добавка третьего типа. Введение которой приводит к снижению формовочной влажности массы на 4,0%, при сохранении пластичности.

Таблица 1 – Влияние пластификаторов на свойства глиняной массы

Тип добавки	Формовочная влажность, %	Число пластичности
Без добавки	20,5	14,0
0,3 % Литопласт 1М	17,5	
0,3 % Литопласт 3М	16,5	
0,3 % Литопласт 5М	17,8	

Далее была проведена работа с суглинком Асиновского месторождения, который в отличие от предыдущего более запесочен.

Поскольку данное сырье по составу является более сложным, то при введении к нему Литопласта 3М снижение формовочной влажности происходит на 0,7%. Однако при дополнительном введении различных добавок, действие Литопласта 3М можно усилить и снизить содержание влаги на 3,0%.

Введение комплекса с солью угольной кислоты и комплекса с фосфатами, способствует снижению влажности массы на 1,6 % с 23,1 до 21,5%. Сильнее разжижающее действие происходит при введении добавки на основе солей, влажность снижается на 2,5 %.

Наиболее усилить действие Литопласта 3М удалось при совместном введении добавки на основе солей и фосфатов. Такой комплексный электролит позволяет снизить содержание воды на 3,0 %.

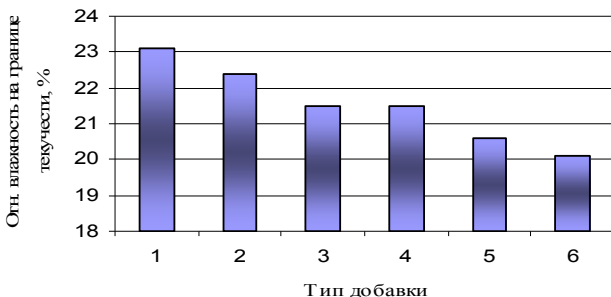


Рис.1. Изменение влажности на границе текучести глинистого сырья в зависимости от типа добавки

- 1 – Без добавки;
- 2 – 0,3% Литопласт 3М;
- 3 - 0,3% Литопласт 3М + Na_2CO_3 ;
- 4 - 0,3% Литопласт 3М + фосфаты;
- 5 - 0,3% Литопласт 3М + добавка на основе соли;
- 6 - 0,3% Литопласт 3М + добавка на основе соли + фосфаты.

Таким образом, введение в суглинки Литопласта 3М как отдельно, так и в комплексе:

- позволит получить пластичную, связную глинистую массу, которая будет обладать хорошими формовочными свойствами.
- улучшить внешний вид изделий, снизить или полностью уйти от брака по трещинам.
- позволит регулировать реологические свойства и влажность массы, уменьшить время сушки и энергозатраты на удаление влаги из изделий.

Список литературы:

1. *Вовк, А.* Добавки на основе сополимеров нафталинсульфокислоты: теория и практическое использование / А. Вовк // Технологии бетонов. 2010. № 11-12. С. 6 – 8.
2. *Черепанов, Б. С.* Комплексный разжижитель керамических шликеров. Новые материалы и процессы в промышленности строительной керамики / Б. С. Черепанов, Л.С.Опалейчук, И. В. Озерова // Труды института. – М.: НИИСтройкерамика, 1985. Вып. 56. С. 12 – 28.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СТЕКОЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ

Месяц М.В.,

Онищук В.И., канд. техн. наук, профессор,

Слюсарь А.А., д-р техн. наук, профессор

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

В наш век инновационных технологий одной из важнейших задач современного материаловедения является создание новых материалов, обладающих свойствами и технологическими параметрами, недостижимыми в прошлом. Один из путей решения этой задачи – создание материалов с высокоорганизованной структурой, которая обеспечивается за счет использования ультрадисперсных компонентов.

При механоактивации натрий-кальций-силикатных стекол в водной среде образуются ультрадисперсные стекольные суспензии (УДСС) [1]. В ходе проведенной работы были измерены основные технологические параметры УДСС, определены её физико-химические характеристики и впервые было описано её строение и структура. Суспензия была получена на основе стеклобоя листового стекла двух фракций – крупной (0,5..2 мм) и мелкой (<0,01мм). Помол производился в шаровой барабанной мельнице периодического действия, вместимостью 50л. Были разработаны режимы помола, которые позволяли получать стекольную суспензию, обладающую максимально возможной плотностью и седиментационной устойчивостью, при этом обладающую текучестью и увеличением последней при механической вибрации. В ходе помола производилась догрузка стеклобоя по специальному режиму, в результате чего плотность суспензии и её время истечения увеличивались и достигли значений $\rho=1,73 \text{ г/см}^3$ и $\tau=50 \text{ с}$ соответственно.

Основными характеристиками дисперсных систем, определяющими технологические параметры получения из них изделий, являются реотехнологические свойства – комплекс таких взаимосвязанных характеристик, как характер реологического течения, дисперсный состав, концентрация твердой фазы, а также внешние условия, влияющие на показатели свойств суспензий. Изучение реологических характеристик полученных УДСС проводили на ротационном вискозиметре с коаксиальными цилиндрами «Реотест-2» сразу после выработки суспензии из мельницы. УДСС характеризуется смешанным, как дилатантным, так и тиксотропным характером течения. При небольших величинах скорости

сдвига она проявляет тиксотропные свойства, при превышении значения градиента скорости сдвига с 50 с^{-1} начинает проявлять дилатантные свойства. Реологические свойства суспензии приведены на рис. 1

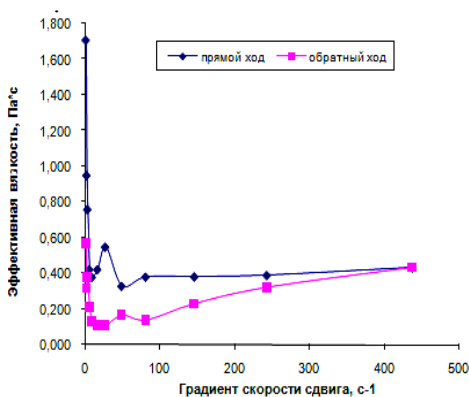


Рис. 1. Эффективная вязкость полученной суспензии

При интенсивной механической активации происходит выщелачивание поверхностных слоев стекла, что приводит к взаимодействию частиц кремнезема с водой, в результате которого образуется фракция, напоминающая коллоидные растворы кремнезема, имеющая $pH=11,5$ в результате наличия в ней растворенных щелочных силикатов. Коллоидные растворы кремнезема (золи) это лиофилизированные ультрадисперсные системы, обладающие агрегативной устойчивостью, во многом зависящей от значения pH среды. Процесс коагуляции в коллоидных системах приводит к образованию агрегатов частиц и понижению их седиментационной устойчивости [2]. Основным фактором обеспечивающим агрегативную устойчивость золя кремнезема является расклинивающее давление в дисперсионной среде. В кислой среде, при значениях pH близких к изоэлектрической точке ($pH=2,2$), агрегативная устойчивость обеспечивается в основном структурной и адсорбционной составляющими расклинивающего давления. Структурная составляющая обеспечивается за счет образования молекулярно-сольватной оболочки вокруг коллоидных частиц кремнезема в результате образования водородных связей, дипольных и других взаимодействий между гидрофильной поверхностью коллоидных частиц кремнезема и молекулами воды. Адсорбционная составляющая расклинивающего давления связана с перераспределением концентрации молекул при перекрытии диффузных адсорбционных слоев. Адсорбционно-сольватные слои образуют структурно-механический барьер, препятствующий сближению

дисперсионных частиц. При возрастании значения рН, происходит увеличение плотности поверхностного заряда и, как следствие, разрушение молекулярно-сольватной оболочки поверхностных слоев и образование на поверхности коллоидного кремнезема двойного электрического слоя [3]. В щелочной среде золи кремнезема имеют повышенную агрегативную устойчивость, благодаря формированию поверхностного ионизированного гелеобразного слоя, который является пористым, проницаемым для потенциалопределяющих ионов и противоионов, причем одна часть двойного электрического слоя находится в гелеобразном слое, а другая — во внешнем диффузном слое [4].

Таким образом, седиментационная устойчивость и специфические реологические свойства суспензии могут быть объяснены присутствием в ней золя кремнезема, наличие которого подтверждается результатами микроскопических исследований, которые позволили установить, что в суспензиях наряду с диспергированными и, частично метаморфизированными с поверхности, частицами стекла с диапазоном размеров от 0,2 до 50 мкм (рис. 2, а), в равной степени присутствует более тонкая фракция, напоминающая коллоидные растворы кремнезема или силиката натрия растворимого (рис. 2, б).

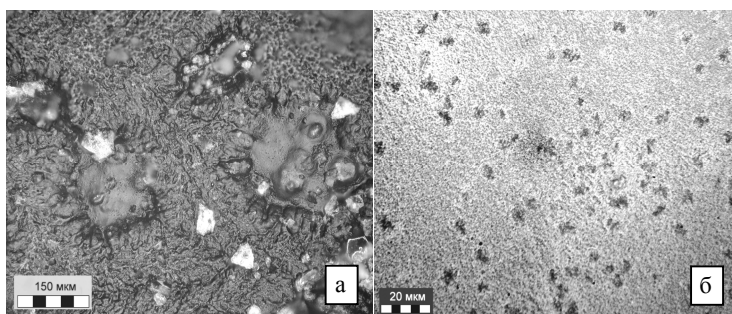
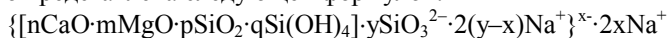


Рис. 2. Микрофотографии стекольной суспензии

Поскольку установить размер частиц ультрадисперсного уровня при помощи микроскопа не представлялось возможным, то была предпринята попытка проведения турбидиметрического исследования коллоидной составляющей. Для этого из суспензии, разбавленной водой в соотношении 2:1, методом центрифугирования выделалась коллоидная составляющая (золь), которая использовалась также и для ее колориметрического и химического анализа. Следует отметить, что массовое содержание в УДСС коллоидной фазы составляет порядка 2...3,5%.

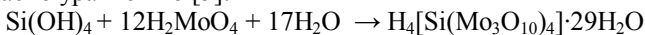
В результате турбидиметрического анализа, проведенного относительно стандартных растворов коллоидного кремнезема (Iudox) установлено, что средний размер частиц в исследуемом золе равен 13...13,5 нм. Другой метод расчета размеров частиц, основанный на сравнении оптической плотности стандартных растворов и исследуемого раствора, измеренных при длине волны 400 нм, показал, что средний размер частиц исследуемого раствора составляет 36 нм. Коллоидная составляющая суспензии имеет плотность 1,44 г/см³. Согласно данным титриметрии, массовое содержание Na₂O в коллоидной составляющей равняется 0,00019%. Массовая доля нерастворимого остатка, оставшегося после выпаривания, составляет 0,569%.

Мицелла, образуемая коллоидной частицей стекла, может быть условно представлена следующей формулой:



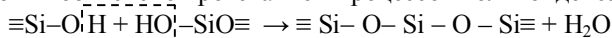
Ядро мицеллы состоит из твердой аморфной смеси силикатов магния и кальция. На поверхности ядра располагаются кремнекислородные тетраэдры, контактные связи которых компенсированы гидроксильными группами OH⁻, и адсорбированные анионы кремниевой кислоты (потенциалоопределяющие ионы). Ионы Na⁺ являются противоионами, составляющими адсорбционный и диффузионный слои. Приведенная формула мицеллы имеет общий характер, для УДСС характерен плавный переход от фазы твердого стекла к фазе коллоидного раствора, что влияет на значения коэффициентов n, m, p, q, y, x в формуле [1].

Для выявления состояния кремниевой кислоты в золе УДСС было проведено фотоколориметрическое определение, основанное на измерении интенсивности окраски полученного раствора при образовании окрашенной в желтый цвет кремнемолибденовой кислоты при взаимодействии изополимолибдатных анионов с кремниевой кислотой при pH < 3 согласно уравнению [5]:



В результате установлено, что в коллоидной составляющей суспензии содержатся мономеры с размером частиц до 20 нм, димеры и олигомеры кремниевой кислоты в соотношении: А : В : С, соответственно 5,62 : 1 : 1,65.

Полученная суспензия, со временем набирает вязкость, и, впоследствии, твердеет с образованием монолита. Структурирование УДСС с постепенным набором прочности, приводящее к образованию монолитов, может быть объяснено протеканием процессов поликонденсации:



Процесс поликонденсации происходит в несколько стадий. На первой стадии, обратимой поликонденсации, происходит образование непрерывной аморфной сетки из коллоидных частиц, окруженных поверхностными гелеобразными слоями, ориентированных относительно друг друга под воздействием структурных сил. Структуризация объема суспензии ведет к увеличению её вязкости, но этот процесс обратим, в случае механического воздействия на систему. Одновременно с этим происходит полимеризация растворенного силиката натрия, в суспензии происходят процессы растворения и конденсации кремнезема, особенно интенсивные в случае упорядочивания её структуры, за счет которых образуется аморфный силикатный каркас, в пустотах которого находится вода, вытесненная при коагуляции дисперсной фазы и выделенная в процессе протекания реакций поликонденсации [6]. В качестве центров полимеризации, вероятно, могут выступать крупные частицы стекла, содержащие нерастворимые силикаты кальция и магния.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о сложном строении УДСС, структура которых напоминает композиционный материал, где ультрадисперсная коллоидная является «связующим», обеспечивающим седиментационную устойчивость и формирующим структуру материала, и «наполнителем» - микрочастиц стекла размером от 0,1 до 50 мкм.

Список литературы:

1. *Онищук, В. И.* Физико-химические аспекты формирования структуры ультрадисперсных стекольных суспензий. / В. И. Онищук, Н. Ф. Жерновая // Вестник БГТУ. – 2010. №3. – С. 11 – 12.
2. *Фролов, Ю. Г.* Коллоидная химия: учебник для вузов / Ю. Г. Фролов . – Изд. 3-е, испр. – М. : Альянс, 2004. – 464 с.
3. *Шабанова, Н. А.* Химия и технология нанодисперсных оксидов/ Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркиссов. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2006. – 309 с.
4. *Айлер, Р. К.* Химия кремнезема: Пер. с англ. в 2 т. / Р. К. Айлер. М.: Мир, 1982. – 712 с.
5. *Шабанова, Н. А.* Основы Золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркиссов. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. – 208 с.
6. *Четвериков, Н. А.* Низкотемпературный синтез конструкционных свинцово-силикатных материалов на основе тонкодисперсных стекольных суспензий: дис. канд. техн. наук: специальность 05.17.11 / ; БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2010. – 147 с.

ИННОВАЦИИ В СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Минько Н.И., д-р техн. наук, профессор
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Несколько слов о состоянии стекольной промышленности. В свое время в Главстекло Минпромстройматериалов было 256 стекольных заводов по Союзу. И еще 17 Министерств имели свои специальные стекольные производства.

90-ые годы были провалом для всех видов производств в России до 30% (рис. 1).

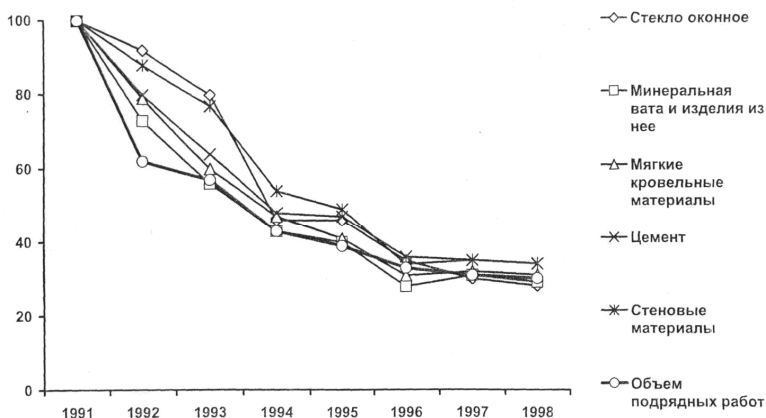


Рис. 1. Объемы подрядных работ и производства стекла оконного, минеральной ваты и изделий из нее, мягких кровельных материалов, цемента и стеновых материалов (в % к 1990г.)

21-ый век резко изменил картину производства и применения стекла, как за рубежом в технически развитых странах, так и в России. Стекольная промышленность является одной из базовых отраслей экономики и играет важную роль в формировании макроэкономических показателей России. Уже в 2006 году в общем объеме промышленной продукции России доля изделий из стекла составила около 8%. Предприятия

отрасли обеспечили 5,9% начисленных налоговых поступлений в консолидированный бюджет. В течение последних лет рост мирового производства стекла составил примерно 1% в год, в России – 15%. В Западной Европе 60% производства стекла приходится на Германию, Францию, Италию. В мире на первое место по производству стеклопродукции выходят Китай и США.

В настоящее время вследствие возрождения промышленности и в основном за счет иностранных инвестиций в России работает 137 крупных стекловых заводов, из них 117 стеклотарных. Соотношение производства стеклотары (60-70%) по отношению к другим видам стекол характерно и для предприятий в Западной Европе (рис. 2).

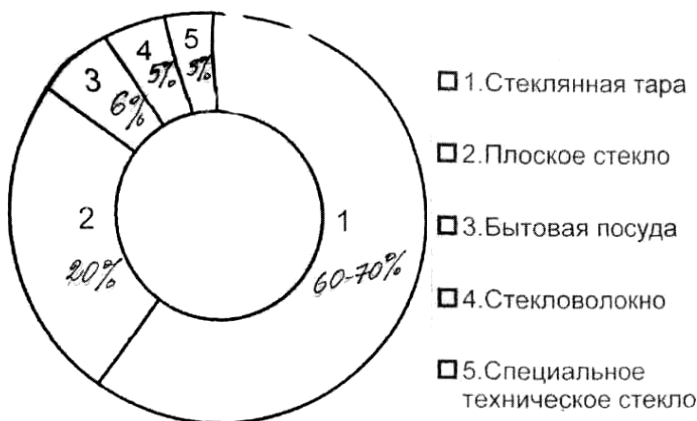


Рис. 2. Доли основных видов продукции стекловой промышленности в общем объеме производства

Работают несколько тысяч предприятий по промпереработке стекла. Для российской стекловой промышленности характерен экспорт и импорт. Основными странами, закупающими российскую продукцию, по данным анализа IndexBox 2008 года являются Украина, Казахстан, Турция, Болгария и Финляндия (рис.3).

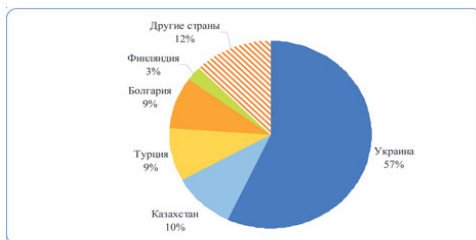


Рис.3. Страны-покупатели российского листового стекла в 2008г.

Основными странами импортных поставок являются Китай, Великобритания, Бельгия, Украина, Киргизия и другие (рис.4).



Рис.4. Страны-импортеры листового стекла на рынок РФ в 2008г.

Соотношение импортной и отечественной продукции на рынке листового стекла представлено на рис.5. Объем поставок отечественной продукции - 73%, импортных поставок – 27%.

Строятся новые заводы, причем это заводы совершенно другого уровня.

Инновации можно разделить на две группы:

- в области технологии различных видов стекол и стеклоизделий, в основном крупнотоннажного производства;
- в области модификации и технической переработки исходного стекла.

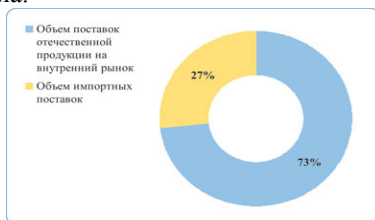


Рис.5. Соотношение импортной и отечественной продукции на рынке листового стекла

В обеих областях за последние 10 лет наблюдается резкий скачок зарубежных инноваций. Фактически отечественным специалистам в большей мере приходится садиться в поезд «на ходу».

По **первому направлению** в данном коротком докладе можно лишь отметить, что современный стекольный завод со стекловаренными печами производительностью от 300 до 1000 тонн стекломассы в сутки – это заводы-автоматы, где все механизировано, автоматизировано и компьютеризировано от составления шихты, стекловарения, формования, отжига до контроля качества продукции в режиме on-line. Тем не менее, имеются еще немало проблем, которые необходимо решать. Основными лидирующими задачами являются энерго- и ресурсосбережение, вплоть до разработки принципиально новых агрегатов для варки стекла и технологии. К сожалению, многое оборудование зарубежных фирм.

Технологи заводов обращаются за консультациями, но когда дело доходит до хоздоговоров чаще всего «хозяин», как правило, считает это нецелесообразным. В этом году мы провели очень насыщенные курсы повышения квалификации и представители заводов (главные технологи, начальники производств и ЦЗЛ) получили ответы и конкретные рекомендации.

Второе направление – модифицирование исходного стекла – за последние годы позволило сильно расширить область применения стекла, как в строительстве, так и в технике.

В данном докладе будет уделено внимание только листовому стеклу для строительной индустрии и транспорта, не затрагивающее такие области, как оптоэлектроника, связь, приборостроение, лазерная и атомная техника, военная и космическая техника, а также медицинская (тара и биоматериалы), художественная и прочее.

Площадь внешнего остекления зданий в настоящее время достигает 90% (рис.6).

Мировой рынок по вопросам безопасности, комфортного жилья и удобств эксплуатации требует специальных видов стекол: упрочненные (выше 5-го этажа стекло должно быть только упрочненным), со специальными светотехническими характеристиками (теплозащитные, солнцезащитные, пожаробезопасные, самоочищающиеся, обогреваемые, взрывобезопасные и др.)



Рис.6. Внешнее остекление зданий многофункциональным стеклом.

По оценке экспертов в настоящее время общий объем рынка листового стекла в России находится на уровне 320 млн. м² (1,6 млн. т) в условном 2 мм – исчислении. Из этого объема 2/3 приходится на продукцию отечественных производителей, 1/3- на стекло, импортируемое из стран ближнего и дальнего зарубежья. Лидером является AGC Flat Glass Russia («Эй Джи Си Флэт Глас Россия» - отделение концерна «Asahi Glass» (Япония)), реализующее продукцию под брендом «Glaverbel», управляющие Борским стекольным заводом Нижегородской обл., Клинским - Московской обл. и Рязанским стекольными заводами флоат-стекла.

В России на строительство объектов применяется преимущественно (до 80%) обычное флоат-стекло. За рубежом до 90% производимого листового стекла подвергается промпереработке. Применение в строительстве обычного листового стекла никого не устраивает. Перечень многофункциональных и упрочненных стекол импортного производства представлен в табл. 1 (Бельгия, Япония, США, Германия, Великобритания, Франция, Канада).

В таблице даны стекла с разными спектральными характеристиками в сочетании с другими свойствами. Например, для теплозащитных энергосберегающих стекол необходимо ограниченное светопропускание в ИК-области; для книгохранилищ, картинных галерей, библиотек, модельных салонов, ткацких фабрик – минимум светопропускания в УФ-области; для оранжерей, зимних садов, соляриев – максимальное пропускание УФ-лучей и т.д. Одновременно стекла с покрытиями выполняют и другие функции: упрочнение, самоочистку, что особенно важно для кровель, обогрева и другие функции. Такие стекла получили название *полифункциональные*. С древних времен хозяйки мечтали о стекле, которое не нужно мыть и которое не оставляет пятен от пальцев. Такое стекло в настоящее время изготавливается.

Таблица 1

Инновационная зарубежная продукция листового полифункционального стекла

Компания	Коммерческая марка стекла	Основные модифицированные функциональные свойства
1	2	3
1. IGA, Бельгия	Versalux 2000 Versalux Blue 2000 Versalux Green Versalux Grey Veralux Blue 200T Veralux Grey 2000	Стекло с покрытием, регулирующее количество пропускаемого солнечного излучения, высокое поглощение солнечной энергии - с голубым оттенком - с зеленым оттенком - с серым оттенком - с твердым пиролитическим покрытием, не являющимся препятствием при упрочнении, изгибании и других операциях со стеклом - тонированное в массе черное стекло для офисных перегородок в учреждениях, где требуется высокая степень конфиденциальности. Блокирует 99% УФ-излучения. Улучшенные свойства теплопоглощения и обратного излучения, низкий коэффициент светопропускания (8%), снижает слепящий блеск солнечных лучей. Используется также для мебели
2. Freescal Semiconductor, Inc. Япония	Asahi Glass с радиочастотным передатчиком MC13192 компании Freescal	«Умное» стекло со встроенным датчиком реагирует на повреждение в системах безопасности для дома (беспроводная технология)
3. PPG Industries США, Питтсбург	Vistacool TM Vistacool Azuria Vistacool Caribia TM Vistacool Solargray TM Sungate® 500, Sungate® 60	Отражающие окрашенные стекла, энергосберегающие с пиролитическими покрытиями - с особым покрытием «second-surface-only» (вторая кожа), отражает солнечный свет, но прозрачно и пропускает такое количество солнечного света, которое достаточно для того, чтобы «прибавить яркости» тонированным слоям стекла под ним - светопропускание 52%, отражение 19% - светопропускание 34%, отражение 11% Используют в стеклопакетах в сочетании с низкоэмиссионными стеклами Низкоэмиссионные стекла

4. Cardinal CG Compa-ny	LoE 3-366	<p>Энергосберегающее стекло («продукт следующего поколения энергоэффективности и комфорта»).</p> <p>Светопропускание 66%, солнечный фактор 0,27. технология производства включает процесс напыления с использованием двух слоев серебра</p>
5. PRELKO, Канада	Стекло с нанопокрывтием Diamon-Fusion®	<p>Обладает многофункциональными свойствами, облегчает уход за стеклянными поверхностями. Используется в строительстве и для транспорта. Использовано для фасадов при реконструкции Дворца Конгрессов в Монреале.</p> <p>Нанопокрывтие DFI обладает гидрофобностью и олеофобностью, ударпрочностью и стойкостью к механическим повреждениям, защитой от надписей, грязи, пятен, отпечатков пальцев, УФ-излучения, Са- и Na-отложений, дополнительной электрической изоляцией, повышенным блеском.</p> <p>DFI Nanotechnology действует на наноуровне, изменяя молекулярную структуру поверхности, обеспечивает прозрачную нанопленку с прочными и долговечными поперечными межмолекулярными ковалентными связями.</p>
6. Interpane Хильдесхайм, Германия	Ipriview CF	<p>Композитное «умное» стекло, переключается из прозрачного в мутно-молочное состояние в течение 1 сек. Открывает новые области применения всюду, где требуется регулировка прозрачности: перегородки в офисе, защита в банке, в транспорте, для остекления фасадов и наружной рекламы.</p> <p>Стекло состоит из двух пластин листового стекла, расположенной между ними жидкокристаллической пленки и двух электропроводящих пленок с покрытием из оксидов индия и олова. Если на ЖК-пленку подается напряжение, кристаллы упорядочиваются и стекло становится прозрачным. В отсутствие напряжения структура нарушается и стекло становится мутным. Время переключения составляет менее секунды. ЖК-стекло не теряет своих свойств даже после 3-х миллионов переключений. Стекло может быть упрочненным, закаленным.</p>

		Светопропускание прозрачного стекла 79%, в замутненном состоянии - 70%. Пропускание УФ прозрачного – 4%, замутненного – 3%. Максимальный размер 965×2900 мм.
7. Glaverbel, AGC	<p>Planibel</p> <p>Planibel Azur</p> <p>Planibel Priva-Blue</p> <p>Planibel Clearvision</p> <p>Stopsol</p> <p>Planibel Top N</p> <p>G-Glass</p> <p>Planibel Plus</p>	<p>- Бесцветное и окрашенное в массу флоат-стекло. Используется для производства свето- и солнцезащитного стекла, а также в качестве основы для производства солнцезащитных стекол</p> <p>- прозрачное светло-голубое окрашенное в массу флоат-стекло. Уменьшает солнечный фактор</p> <p>- синее флоат-стекло. Имеет низкий солнечный фактор</p> <p>- бесцветное флоат-стекло. Стекло с повышенным светопропусканием</p> <p>- солнцезащитное стекло. Получают нанесением на стекло Planibel жесткого пиролитического покрытия разных составов</p> <p>- низкоэмиссионное с мягким покрытием. Получают нанесением на стекло Planibel мягкого покрытия методом вакуумного напыления</p> <p>- низкоэмиссионное стекло. На поверхность листового флоат-стекла наносят твердое покрытие пиролитическим способом</p> <p>- низкоэмиссионное стекло. Получают нанесением на исходное стекло мягкого покрытия методом вакуумного напыления</p>
8. Guardian, США	<p>Design Glass</p> <p>Sun-Guard</p> <p>D-Glass</p> <p>Low-E</p> <p>Guardian Low-E</p>	<p>- Бесцветное флоат-стекло с повышенным светопропусканием. Остекление фасадов, интерьерные работы, основа для нанесения покрытий</p> <p>- стекло с повышенным уровнем солнцезащиты. Получают магнетронным напылением мягких покрытий на бесцветное стекло Sun-Guard-clear или тонированное зеленое Sun-Guard-green</p> <p>- низкоэмиссионное стекло. Жесткое покрытие наносят методом пиролиза или магнетронным методом патентованной методике</p> <p>- низкоэмиссионное стекло. Мягкое вакуумное покрытие на поверхности исходного</p>

	1.4D и 1.4 DT	<p>стекла</p> <ul style="list-style-type: none"> - низкоэмиссионное стекло. Магнетронное жесткое покрытие, наносимое по патентованной методике
9. Pilkington, Великобритания	<p>Optifloat</p> <p>Arctic Blue</p> <p>Suncool HP Brilliant</p> <p>Suncool HP Titan</p> <p>K-Glass</p> <p>Optiflam SN</p> <p>Optiterm SN</p> <p>Pyroshield, Pyrodur, Pyrostop</p> <p>Acoustic Laminate, Insulight</p> <p>Active</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Теплопоглощающее окрашенное в массе флоат-стекло - окрашенное в массе флоат-стекло, солнцезащитное с высокой светопрозрачностью - солнцезащитное стекло, полученное вакуумным напылением покрытий на исходное бесцветное стекло. Наибольшая светопередача при максимальном энергоконтроле - бесцветное стекло с покрытием нанесенным вакуумным напылением. Характеризуется высокой светопередачей и низким уровнем пропусканием солнечного тепла - энергосберегающее стекло, полученное нанесением жесткого пиролитического покрытия на листовое флоат-стекло - энергосберегающее стекло, полученное нанесением мягкого вакуумного покрытия на листовое флоат-стекло - низкоэмиссионное стекло с высокой прозрачностью, полученное нанесением мягкого вакуумного покрытия - огнестойкое, пожаробезопасное стекло. Изготовление элементов остекления - стекла с улучшенными шумоизоляционными свойствами, применяемые для изготовления стеклопакетов - самоочищающееся листовое флоат-стекло со специальным покрытием

10. Saint-Gobain, Франция	Parsol	- Окрашенное в массе теплопоглощающее флоат-стекло. Применяется для фасадного остекления, а также в качестве основы для производства солнцезащитных стекол с покрытиями
	Planilux	- бесцветное стекло. Применяется для фасадного остекления, а также в качестве основы для производства солнцезащитных стекол с покрытиями
	Diamant	- химически просветленное бесцветное флоат-стекло с максимальным светопропусканием. Применяется для внешнего фасадного остекления
	Antelio	- солнцезащитное стекло, получаемое нанесением пиролитического покрытия на исходное стекло Planilux или Parsol
	Cool-Lite	- солнцезащитное стекло разных цветов и оттенков с различными характеристиками свето- и теплопропускания, получаемое нанесением вакуумного покрытия методом катодного распыления на исходное стекло Planilux или Parsol
	Cool-Lite К и SK	- стекло с высоким уровнем защиты от солнечной энергии и превосходными теплоизоляционными свойствами. Получают нанесением вакуумного покрытия магнетронным методом на исходные стекла Planilux, Diamant или Parsol
	Eko Plus	- низкоэмиссионное стекло с жестким покрытием, наносимым методом пиролиза
Planiterm, Planiterm Futur	- низкоэмиссионное стекло с мягким покрытием, наносимым вакуумным методом	

Следует обратить внимание в таблице 1 на так называемые «умные» стекла.

Этот, вероятно, неполный перечень инновационных полифункциональных стекол с покрытиями на *наноуровне* показывает, что для разработки таких видов стекол использовано немало средств и работали специалисты различных профилей – химики, физики, технологи, при наличии соответствующего оборудования и информационного обеспечения и технологий.

Эту таблицу следует дополнить такими видами стекол строительного и технического назначения, как электрохромные, фоточувствительные, эмалированные, обеспечивающие цветовое своеобразие от-

дельных зданий и городов, стекло для гелеосистем (солнечных батарей) и др.

В последнее время резко обострилась криминальная обстановка в ряде стран, в том числе и в России.

Статистика показывает, что при взрывах и террористических актах увечья и гибель людей от действия металлических и стеклянных осколков достигает 80%, так как химическая энергия взрыва переходит в кинетическую энергию осколков, разгоняемых до скорости в несколько сотен метров в секунду. Встал вопрос безопасного остекления. Для этого используются закаленные многослойные стекла в композиции с пленкой американской компании «Solar Gard», т.е. разработаны взрыво- и вандалобезопасные стекла.

Подобной инновационной отечественной продукции в России производится крайне недостаточно. Кроме заводов флоат-стекла по импортным инвестициям, работают линии вакуумно-магнетронного напыления в Подмоскowie (г.Солнечногорск) и Саратове, и Челябинский завод современного стекла под маркой «MGLAMINAT» - стекло многослойного строительного назначения и «MGREFLECT»- стекло с селективным покрытием, в том числе ламинированное и закаленное (табл.2). Но технологии отечественных линий основаны на использовании импортного оборудования.

Таблица 2

Отечественные многофункциональные стекла

Компания	Коммерческая марка стекла	Основные модифицированные функциональные свойства
1	2	3
1. Челябинский завод современного стекла, Россия	MGReflect	Многофункциональное стекло с селективным покрытием Солнцезащитное стекло:
	MGReflect light blue 30	- серебристо-голубой оттенок с фасадной стороны, зеленый- на просвет; пропускание света 30%, отражение – 14%
	MGReflect light blue 50	- серебристо-голубой оттенок с фасадной стороны, зеленый – на просвет; пропускание света – 50%, отражение – 14%
	MGReflect flame blue 8	- серебристо-голубой оттенок с фасадной стороны, синий – на просвет; пропускание света 8%, отражение – 17%
	MGReflect flame blue 20	- серебристо-голубой оттенок с фасадной стороны, синий – на просвет; пропускание света – 20%, отражение – 14%
		- серебристо-синий оттенок с фасадной стороны, синий – на просвет; пропускание света – 30%, отражение – 14%

	<p>MGReflect flame blue 30</p> <p>MGReflect pastel gold 7</p> <p>MGReflect gold 64</p> <p>MGReflect titanic 5</p> <p>MGReflect titanic 30</p> <p>MGReflect silver 64</p> <p>MGReflect silver-green (на Planibel green)</p> <p>MGReflect silver-bronze</p> <p>MGReflect silver-blue</p> <p>MGReflect silver-grey</p>	<p>отражение – 10%</p> <p>- бронзово-желтый оттенок с фасадной стороны, бронзовый – на просвет; пропускание света – 7%, отражение – 20%</p> <p>- золотисто-желтый оттенок с фасадной стороны, желтый – на просвет; пропускание света – 64%, отражение – 29%</p> <p>- стальной оттенок с фасадной стороны, серый – на просвет; пропускание света – 5%, отражение – 40%</p> <p>- стальной оттенок с фасадной стороны, серый – на просвет; пропускание света – 30%, отражение – 15%</p> <p>- серебристый оттенок с фасадной стороны, нейтральный – на просвет; пропускание света – 64%, отражение – 35%</p> <p>Солнцезащитно-декоративное стекло:</p> <p>- серебристо-зеленый оттенок с фасадной стороны, зеленый – на просвет; пропускание света 51%, отражение – 29%</p> <p>- серебристо-бронзовый оттенок с фасадной стороны, бронзовый – на просвет; пропускание света 35%, отражение – 14%</p> <p>- серебристо-голубой оттенок с фасадной стороны, темно-голубой – на просвет; пропускание света 39%, отражение – 17%</p> <p>- серебристо-серый оттенок с фасадной стороны, серый – на просвет; пропускание света 32%, отражение – 13%</p>
	<p>MGReflect titanic 2</p> <p>MGReflect gold 2</p> <p>MGLaminat</p>	<p>Зеркальное стекло:</p> <p>- стальной оттенок с фасадной стороны, серый – на просвет, пропускание света – 2%</p> <p>- золотисто-желтый оттенок с фасадной стороны, желтый – на просвет, пропускание света – 2%</p> <p>Многослойное ламинированное стекло, состоящее из двух и более стекол, соединенных вместе поливинилбутиральной (ПВБ) пленкой. Оптические свойства (прозрачность, отсутствие искажения) выше, чем у заливного многослойного стекла. Безопасный характер разрушения: осколки стекла удерживаются пленкой, стекло не выпадает из конструкций при разрушении. Имеет высокую взрывобезопасность, пулестойкость, антивандальность и шумоизоляцию. ПВБ пленка не изменяет цвет и не мутнеет со временем.</p>

2. ОАО «БАМО-Флоат-Гласс», Россия, Москва	Закаленное стекло, эмалированное стекло, закаленное стекло с напылением Sun Guard	Стекло при разрушении осыпается мелкими осколками, не имеющими острых граней. Светопропускание колеблется в пределах 86-89%, в зависимости от толщины стекла. Максимальный размер производимого стекла 4200×2400 мм, толщина стекла 4-19 мм
3.НПО «Технология» Россия, Обнинск	Наностекла, разработано в апреле 2010	Полностью исключает оптические искажения. Применять можно во многих областях, включая авиастроение.
4.ОАО «Саратовский институт стекла»	Стекла с покрытиями и окрашенные в массу	<ul style="list-style-type: none"> - Стекла с декорированной поверхностью «Метелица»; - стекла с профилированной поверхностью «Ритм»; - стекла с электрохимически окрашенной поверхностью; - тонированные теплопоглощающие стекла различных цветов; - стекла с декоративными стекловидными покрытиями.

И коротко еще об одном направлении получения упрочненных, многофункциональных стекол для транспорта, которые используются и в строительстве. В этом плане следует назвать работы ОАО «НИТС».

Институт выполнил разработки и организовал производство высокопрочных прозрачных изделий для всех созданных в нашей стране самолетов, вертолетов и космических аппаратов; ряда специальных автомобилей, железнодорожных вагонов, энергетических установок; изготовил стеклянные продукции для отечественных сооружений Московского Кремля (Зимний сад Большого Кремлевского дворца, витрины Оружейной палаты и Алмазного фонда, пост №1 в Александровском саду); саркофаг для Мавзолея В.И. Ленина и аналогичных сооружений за рубежом; панно купола Торгового комплекса на Манежной площади; перегородки лестничных маршей на Поклонной горе.

По иностранным заказам изготовлено панорамное остекление пульты международного телецентра в Мюнхене, разработаны и поставлены иллюминаторы фирме Дойче Аэроспейс, а также другие изделия.

Основные виды современной инновационной отечественной продукции, разработанной в ОАО «НИТС»:

1. Высокопрочное птицестойкое облегченное остекление кабин самолетов и вертолетов. Прецизионные фотолоуки и обтекатели бортовых приборов.

2. Иллюминаторы космических аппаратов, авиационной и глубоководной техники с применением светофильтрующих и светоотражающих покрытий.

3. Облегченные прозрачные защитные многослойные стекла различного класса защиты для транспорта и строительства. Размер до 1200*800 мм.

4. Триплекс автомобильный и строительный на основе упрочненного стекла. Размер до 3000*1700 мм.

5. Ударопрочные вандалоустойчивые стеклянные панели. Размер до 3000*1700 мм.

6. Защитные от огнестрельного и холодного оружия (пуленепробиваемое – «Броня»).

7. Ударопрочные стеклопакеты для строительства и транспорта. Размер до 3000*1700 мм.

8. Стекла с различными покрытиями (тонирующими, просветляющими, теплоотражающими, токопроводящими). Размер до 1600*1200 мм.

9. Моллированные, (в том числе двойной кривизны) изделий из стекла. Предельные размеры 2500*3500 мм.

10. Витражи классические.

11. Оригинальные декоративно-художественные изделия из стекла (путем спекания термически однородных стекол), обладающие долговечностью, стойкостью к атмосферным воздействиям, широким световым спектром. Данные изделия могут быть использованы как для интерьеров, так и для декорирования фасадов зданий и сооружений.

12. Строительные конструкции на основе стекла (прозрачные кровли, в т.ч. с электрообогревом, прозрачные полы и перекрытия, пожаростойкие прозрачные перегородки).

13. Стеклянные комнатные электрообогреватели (прозрачные, цветные, зеркальные).

14. Ударопрочные витрины и прозрачные боксы с климатическим контролем для хранения и демонстрации художественных ценностей.

15. Стеклянные панели с обратимо изменяемой прозрачностью на основе жидких кристаллов.

16. Аквариумы объемом до 2-х тонн.

17. Стеклянные гвозди.

18. Защитные экраны (высокая степень защиты от СВЧ и УВЧ излучений (40-70 дБ) в широком диапазоне длин волн).

Таким образом, человек живет за стеклянными фасадами, ставит стеклянные столы и стулья на стеклянные полы. Без малейшего страха ходит по стеклянным ступеням.



Рис.7 Лестница из многофункционального упрочненного стекла

В кабинах из стекла перемещается внутри стеклянных небоскребов по прозрачным лифтовым аортам. Ездит в автомобилях и летает в самолетах, изготовленных частично из стеклопластиков.

Исходя из вышеизложенного, наиболее актуальными инновациями в области листового стекла является получение многофункциональных стекол, которые можно улучшать и разнообразить при наличии соответствующего оборудования и специалистов.

Список литературы:

1. <http://makonstroy.ru/> - Промышленная переработка листового стекла
2. *Осипов, В. И.* Проблемы и перспективы развития российского рынка стекла / Осипов В.И. // Стеклопластик. – 2007.- №12.- С. 4-7
3. *Минько, Н. И.* Использование стекла и изделий из него в современном строительстве/ Н. И. Минько, А. Б. Аткарская, С. А. Кеменов // Строительные материалы.- 2008.- № 10.- С. 91-95
4. <http://www.stroyka.ru/> - Финансовый кризис снижает прозрачность рынка листового стекла
5. «Acvita Grup» представляет самоочищающееся оконное стекло // Стекло мира.- 2011.- №4.- С.46
6. *Ардельянов, А. В.* Полимерные пленки – новый материал в оконной сфере// Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века.- 2006.- №9.- С.36-37
7. <http://solar-energy-x.pp.ua/> - Гелеостекла
8. «Умное стекло» от Premium Glass // Стекло мира.- 2011.- №6.- С.14
9. *Дж. Б. Колвин.* Влияние покрытия на прочность архитектурного стекла при изгибании // Материалы конференции GPD-2007. Электронная версия – www.glassfiles.com
10. AGC. PYROBEL – Пожаробезопасное стекло.- Проспект

11. Челябинский завод современного стекла. Закаленное стекло. Стекло многослойное строительного назначения.- Проспект
12. ОАО «БАМО-Флоат-Гласс».Ламинированное стекло.- Проспект
13. *Стеклов, В.* Нанотехнологии в стекольной промышленности// Стекло мира.- 2011.- №6. –С.9
14. *Кондрашов, В. И.* Технологические процессы выработки и формирования стекла на линии многофункционального назначения // Стекло и керамика.- 2002.- №6.- С.3-5
15. *Суркин, Р. Р.* Теплоотражающие стекла с новыми функциональными возможностями// Автореферат: канд.дисс. – Москва.- 2010
16. *Темнякова, Н. В.* Разработка способов улучшения эксплуатационных характеристик флоат-стекла в процессе непрерывного производства за счет модифицирования поверхности // Автореферат: канд.дисс. – Москва.- 2009
17. *Солинов, В. Ф.* Техническое стекло в современном мире/ В. Ф. Солинов, Ю. Л. Гринштейн, В. В. Снятков // Стекло и бизнес. – 2001.- №4. С.43-44
18. *Орлов, Д. Л.* С высоты птичьего полета / Д. Л. Орлов, С. А. Шапошников // Светопрозрачные конструкции.- 1999.- №1-2. С.75-76
19. ОАО «НИТС». Оптические иллюминаторы для космических аппаратов.- Проспект
20. ОАО «СаратовСтекло». Защитное многослойное стекло «Броня».- Проспект
21. Бронестекло «РИДА ГЛАСС» успешно прошло испытания Минобороны // Стекло мира. – 2011.- №4.- С.42

ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОСТЕКЛА

**Минько Н.И., д-р техн. наук, профессор,
Долматова Н.В., магистр**

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

В настоящее время при производстве различных строительных материалов и изделий особое внимание уделяется эффективному использованию минеральных ресурсов.

С точки зрения химического и физического строения стеклобой можно рассматривать как минеральный ресурс – аморфный силикатный материал антропогенного происхождения. Получение эффективных теплоизоляционных материалов из несортированного стеклобоя позволит решить следующие задачи: экономия природных ресурсов, снижение вредных выбросов при производстве стекла, уменьшение объемов накопления стеклобоя.

Одним из условий, необходимых для получения качественного пеностекла, является устойчивость стекла к кристаллизации.

Стекла промышленного производства обладают, как правило, кристаллизационной способностью в объеме. При температурах вспенивания диффузия ионов и скорость роста кристаллов в объеме значительно уменьшается.

Однако на поверхности стекло кристаллизуется значительно легче. При производстве пеностекла из порошковой смеси стеклобоя и пенообразователя общая поверхность всех частиц, приходящихся на 1г массы, составляет примерно 6000 см². Поэтому при вспенивании склонностью к кристаллизации будут обладать и такие стекла, у которых кристаллизация в массе при этих температурах никогда не наблюдалась. В связи с этим большую или меньшую степень кристаллизации можно обнаружить почти в любом пеностекле [1].

Как правило, образующаяся в процессе вспенивания пеностекла кристаллическая фаза значительно ухудшает важнейшие его свойства – объемную массу, водопоглощение и прочность. Это происходит, прежде всего, вследствие значительного возрастания локальной вязкости расплава в интервале температуры вспенивания и деструктивных процессов, протекающих на стадиях стабилизации структуры пеностекла и его отжига. В данной работе изучали влияние составов, представленных в табл. 1, на кристаллизационную способность стекла, а также влияние

образовавшейся кристаллической фазы на основные свойства пеностекла [2].

Таблица 1

Составы стекол для получения пеностекла

Марка стекла	Содержание компонентов, мас. %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO + MgO	Na ₂ O	SO ₃
БТ-1	72	2,5	11	14	0,5
КТ-1	71,1	3,3	11	14,3	0,3

Для изучения влияния кристаллической фазы на процесс вспенивания и свойства пеностекла были приготовлены образцы на основе промышленных порошков стекол КТ-1и БТ-1 (составы коричневой и бесцветной тары). В качестве газообразователя использовали уголь.

Кристаллизационные свойства стекол оценивали по результатам рентгенофазового анализа.

Для приготовления пенообразующей смеси стеклобой подвергали измельчению в шаровой мельнице, доизмельчение порошка производили в фарфоровой ступке. Взвешивание компонентов осуществляли на электронных весах фирмы «Advetureg». Гранулы пеностекла готовили методом окатывания на тарельчатом грануляторе и размещали на огнеупорной подложке. Вспенивание образцов производили в электрической муфельной печи фирмы «Elektro» со скоростью подъема температуры 10°С в минуту.

Ввиду того, что верхний порог кристаллизации и особенно температурный интервал кристаллизации, часто совпадает с температурным интервалом формования и вспенивания стеклоизделий, режим формования и вспенивания образцов подбирали так, чтобы он превышал температуру верхнего порога кристаллизации.

Были отработаны технологические приемы для получения гранул пеностекла. В результате наиболее приемлемыми параметрами оказались: максимальная температура вспенивания - 850°С, время выдержки - 20 мин., количество газообразователя - 1%.

Для дальнейших исследований были отобраны образцы с различным содержанием коричневого стеклобоя указанных в табл. 2

Таблица 2

Составы образцов пеностекла

Образец	Количество коричневого стеклобоя, %	Количество бесцветного стеклобоя, %
1	0	100
2	50	50
3	100	0

Далее были определены плотность, водопоглощение и коэффициент объемного вспенивания образцов, значения которых приведены в табл.3.

Таблица 3

Свойства пеностекла

Содержание коричневого стек- лобоя, %	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Коэффициент объемного вспенивания
0	156	7,6	1,54
50	230	3,2	1,45
100	550	1,7	1,09

Полученные рентгенограммы показали, что во всех образцах пено-
стекла в той или иной степени присутствуют кристаллические фазы,
которые соответствуют диаграмме состояния Na₂O - CaO - SiO₂. Так в
образце пеностекла на основе 100%- го бесцветного стеклобоя наблюда-
ется в основном стекловидная фаза (широкое афорфное гало на рентге-
нограмме), но и содержатся достаточно четкие линии девитрита и кри-
стобалита в α - модификации (рис.1).

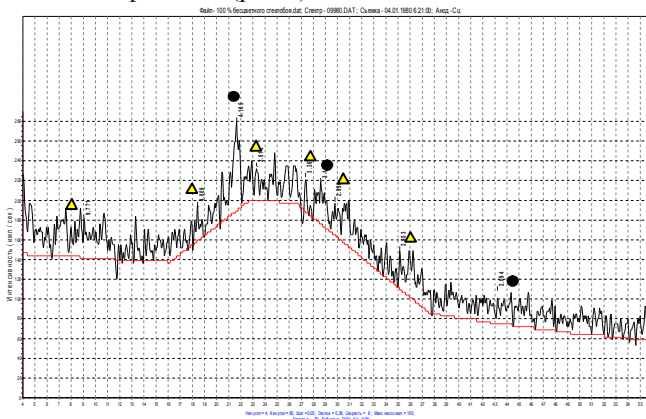


Рис.1 Рентгенограмма образца пеностекла со 100%-ым содержанием бес-
цветного стеклобоя

● – SiO₂ (α-кристобалит); ▲ Na₂O·3CaO·6SiO₂ (девитрит)

Рентгенограммы образцов пеностекла, содержащих коричневый
стеклобой, показали содержание кристаллической фазы в виде не только
девитрита и α - кристобалита, но и β - кристобалита (рис. 2 и 3).

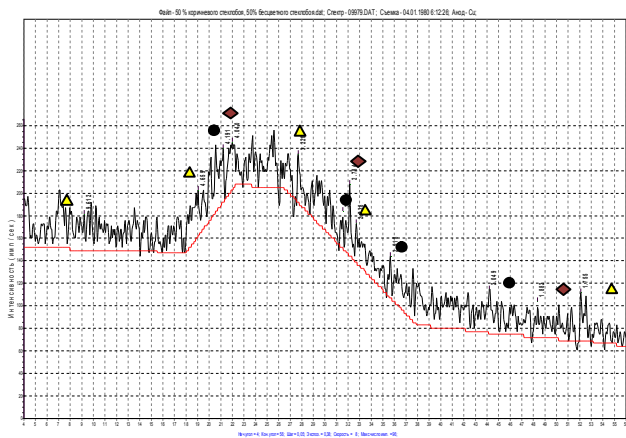


Рис.2 Рентгенограмма образца пеностекла со 50%-ым содержанием коричневого стеклобоя

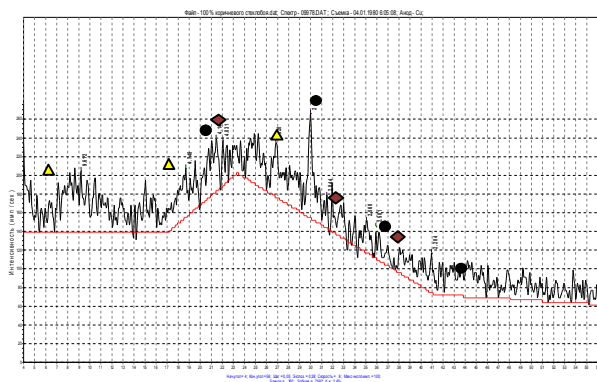


Рис.3 Рентгенограмма образца пеностекла 100%-ым содержанием коричневого стеклобоя

- - SiO_2 (α -кристобалит);
- ▲ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ (девитрит);
- ◆ - SiO_2 (β -кристобалит)

Количество кристаллической фазы определяли по интенсивности дифракционных максимумов на полученных рентгенограммах. Была отмечена тенденция, что с увеличением содержания коричневого стеклобоя в образцах, степень закристаллизованности образцов возрастает (табл.4). Вероятно, это связано с разницей в окислительно - восстановительных условиях получения коричневого и бесцветного стекла. Вос-

становительная среда, в которой получают коричневую тару, способствует переходу сульфатной серы в сульфидную, последняя в сочетании с железом способствует образованию хромофорных группировок, обуславливающих окрашивание стекла, что в дальнейшем может вызывать образование большего количества кристаллической фазы, чем в бесцветном стекле, получаемого в окислительной атмосфере.

Таблица 4

Количество кристаллической фазы в образцах пеностекла в зависимости от состава

Состав	Количество кристаллической фазы, %
100% БТ-1	0,9
50% БТ-1, 50% КТ-1	2,2
100% КТ-1	2,6

Сопоставляя свойства полученных образцов с долей кристаллической фазы в них, можно отметить, что образцы, обладающие большей кристаллическостью, имеют меньшую объемную массу и водопоглощение. Однако учитывая малую процентную долю кристаллической фазы в образцах, взаимосвязь влияния кристаллизации на формирование пористой структуры пеностекла, можно считать косвенной, даже «прозрачной». Уменьшение объемной массы образцов объясняется скорее долей коричневого боя в составах пеностекла. Вероятно, это связано с отсутствием окисляющих компонентов в коричневом стеклобое, которые способствует интенсификации газообразования.

Таким образом, кристаллическая фаза может содержаться в объеме образцов, но в небольшом количестве, без заметного влияния на важнейшие свойства пеностекла: водопоглощение и объемную массу.

Список литературы:

1. *Минько, Н. И.* Пеностекло. Научные основы и технология / Н. И. Минько, О. В. Пучка и др. // Воронеж: Научная книга, 2008. –168 с.
2. *Демидович, Б. К.* Пеностекло / Б. К. Демидович // Минск, Изд-во «Наука и техника», 1975. – 248 с.

ПОЛУЧЕНИЕ БЕСЦВЕТНОГО ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА СТЕКЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ В ОКРАШЕННЫХ ПОКРЫТИЯХ

Минько Н.И., д-р техн. наук, профессор,
Дмитриева О.А., аспирант
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Золь-гель технология является важным, интересным и перспективным направлением как в производстве различных видов монолитных стекол (антибликовых, светозащитных, декоративных, электропроводящих, теплоотражающих, упрочненных и др.), так и тонкослойных покрытий на основе тетраэтоксисилана.

Возможность получения тонкопленочных материалов зависит от пленкообразующей способности исходных веществ, их концентрации, а также от условий синтеза пленок: температуры и влажности воздуха, возможно от скорости нанесения раствора, температурных режимов термообработки.

В настоящей работе проводились исследования влияния технологических параметров и концентрации пленкообразующих оксидов на получение качественных покрытий на листовом флоат-стекле. А также изучалась возможность получения окрашенных покрытий на основе пленкообразующего раствора для получения бесцветного тонкопленочного покрытия. Основными компонентами для приготовления бесцветных пленкообразующих растворов (ПОР) являются следующие: тетраэтилортосиликат (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ марок «чда» и «ос.ч.», 96%-ный этиловый спирт, а также соляная кислота в качестве катализатора.

Для определения оптимального состава ПОР были приготовлены растворы с концентрацией пленкообразующих оксидов от 5 до 20 мас.%. Расчет рецепта можно разделить на три этапа:

- пересчет мольного состава покрытия в массовый и определение содержания оксидов в 100 г ПОР;
- определение типа растворителя и расчет его массы;
- определение вида и массы сырьевых материалов.

Были приготовлены две серии ПОР, в первой серии использовали ТЭОС марки «чда», во второй – ТЭОС марки «ос.ч.». Рецепты ПОР приведены в таблице 1.

Таблица 1

Рецепты пленкообразующих растворов

№ ПОР	Компонент (г)			
	ТЭОС «чда»	ТЭОС «ос.ч.»	96%-ный этиловый спирт	Катализатор
1	17,36	-	95	HCl до pH~3
2	34,7	-	90	
3	52,08	-	85	
4	69,4	-	80	
5	-	17,36	95	
6	-	34,7	90	
7	-	52,08	85	
8	-	69,4	80	

Приготовленные растворы выдерживали в течение двух суток для созревания.

Пленки наносили на очищенную и обезжиренную подложку из листового стекла методом окунания в ПОР, сушили на воздухе и термообработывали при температурах от 250 до 450°C с шагом 50°C с временем выдержки от 3 до 15 минут с шагом 2 минуты. Полученные образцы подвергались визуальному осмотру. При более высоких температурах (400-450°C) покрытия обгорали, при более низких (250-300°C) – не закреплялись. Наилучшие результаты были получены при использовании ПОР № 2, оптимальная температура обжига составила 350°C при времени выдержки 7 и 9 минут. Покрытие прочно закрепилось на подложке и при механическом воздействии не удалялось с поверхности.

Для определения оптимального времени выдержки необходимо измерить микротвердость полученных покрытий. Измерения проводили на приборе ПМТ-3. Испытания микротвердости дают возможность косвенно оценить хрупкость поверхностных слоев и некоторых минералов путем сопоставления длин диагоналей отпечатков, при которых в углах отпечатков начинают появляться трещины [1]. Результаты измерения микротвердости полученных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты измерений микротвердости на приборе ПМТ-3

Образец	Нагрузка, Р, кг	Значения прибора					Диагональ отпечатка, d, мм	Микротвердость, Н, кг/мм ²
		1	2	3	4	5		
№1 (7 мин)	0,1	57	61	71	69	63	20,22·10 ⁻³	4,44·10 ³
№2 (9 мин)	0,1	44	45	46	43	46	14,11·10 ⁻³	9,13·10 ³

Исходя из данных таблицы, можно сделать вывод о том, что покрытие на образце № 2 наиболее твердое, так как диагональ этого образца меньше, чем у образца № 1 при той же нагрузке. Следовательно, оптимальным температурно-временным режимом обжига образцов для получения покрытий является режим с температурой 350°C при времени выдержки 9 минут.

ПОР №2 можно использовать также и в качестве основы для получения окрашенных пленок.

Несмотря на то, что в литературе встречается ряд публикаций и патентов направленных на получение цветных пленок по золь-гель методу [2-4], эта технология до сих пор остается мало изученной. Можно предположить, что получение окрашенных пленок на стекле имеет те же особенности что и окрашивание стекла в массе.

Стекло окрашивают красителями, создающими в стекле соответствующие центры окрашивания.

Ионные центры окраски создаются в стекле при введении ионов переходных и редкоземельных элементов. Между ионами различных валентных состояний в стекле устанавливается равновесие, на смещение которого в ту или иную сторону влияет температура варки, состав стекла, примеси поливалентных ионов, состав газовой среды в печи в процессе варки. Окрашивающие соединения обычно находятся в стекле в одной (Ni, Co, Nd, Pr, Er, Ho) или нескольких степенях окисления (Cr, Mn, Ce, Cu, Fe, V, U, Mo, Pb, Rh, Rd, Ru). В первом случае цвет стекла является устойчивым, практически не зависит от состава стекла и условий варки. Во втором случае цвет стекла в значительной степени зависит окислительно-восстановительных условий варки.

Молекулярные центры окраски создаются соединениями тяжелых металлов с серой и селеном (например, FeS, CdS, CdSe), а также со смешанными сульфоселенидами (CdS·CdSe). Некоторые красители об-

разуют в стекле сложные соединения, а конечная окраска стекла достигается при его тепловой обработке (наводке). Причиной окрашивания молекулярными красителями является не рост кристаллов, а образование молекулярных окрашивающих центров.

Коллоидные центры окраски возникают в результате восстановления ионов меди, серебра и золота до атомарного состояния и последующей агрегации атомов с образованием коллоидных частиц. Цвет стекол с коллоидными красителями зависит от размера частиц и от разности показателей преломления стекла и металла [5-7].

Хотя технологически получены и имеют широкие области применения различные виды цветных стекол, окрашенных в массе, механизм образования центров кристаллизации детально не изучен. Согласно современным представлениям, окрашивание связывается с образованием координационных (комплексных) соединений, характер химической связи в которых рассматривается с позиций теорий валентных связей, кристаллического поля, молекулярных орбиталей. Основные положения этих теорий применительно к соединениям переходных элементов обобщены под общим названием «теория поля лигандов». Методы, используемые в этой теории, позволяют достаточно точно рассчитывать спектральные характеристики окрашивающих комплексов, в том числе для стекол [5].

Согласно этой теории [8]:

- чем выше ковалентность связи стеклообразователь – кислород, тем более ионной является связь красящий ион – кислород;

- для серии стекол с одним и тем же стеклообразователем и разными модификаторами степень ионности связи красящий ион – кислород повышается по мере снижения степени ионности связи модификатор – кислород.

Руководствуясь этими положениями, проводили исследования с целью получения соответствующей окраски Ni, Co, Cu, Mn. При этом был произведен выбор соединений этих элементов, растворимых в этиловом спирте и воде.

В таблице 3 [9] приведены доступные соединения, с помощью которых возможно окрашивание покрытий.

Таблица 3

Соединения с помощью которых возможно получение окрашенных покрытий

Соединение	Растворимость в г на 100 г			Цвет стекла
	холодной воды	горячей воды	этил. спирта	
<u>соединения Ni</u> Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (азотнокислый)	238,5 ⁰	весьма растворимо 375 ¹⁰⁰	растворимо	желто-коричневый
NiSO ₄ ·7H ₂ O (сернокислый)	101 ²⁰		растворимо	
NiCl ₂ ·6H ₂ O (хлористый)	213 ¹⁸		весьма растворимо	
<u>соединения Co</u> Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (азотнокислый)	263 ⁰	весьма растворимо весьма растворимо	растворимо	синий
CoCl ₂ ·6H ₂ O (хлористый)	173 ²⁰		растворимо	
<u>соединения Cu</u> CuCl ₂ ·2H ₂ O (хлористая)	124 ²⁵	225 ¹⁰⁰	растворимо	голубой
<u>соединения Mn</u> KMnO ₄ (калия перманганат)	6,36 ²⁰	25 ⁶⁵	весьма растворимо	желтоватый

Красители вводили в состав ПОР в количестве от 1 до 9% с шагом 1% и термообработывали при выбранном температурно-временном режиме (350°C и 9 минут).

Соединения меди и марганца окрасили пленки в светло-серый цвет, а соединения никеля и кобальта – серо-коричневый. Полученные образцы отличались интенсивностью окраски, которая изменялась в зависимости от введенного количества красителя.

Таким образом введение SiO₂ в состав ПОР следует осуществлять ТЭОСом марки «чда».

Кроме того, отличие золь-гель технологии получения окрашенных пленок от традиционной заключается в следующем:

- при формировании центров окраски в стеклах по традиционной технологии температура достаточно высокая (до 1500 °C) что позволяет сформироваться окрашивающим комплексам; при золь-гель технологии температуры обжига (до 450...500 °C), вероятно, недостаточно для полноценного встраивания в структуру окрашивающих ионов и создания ими окрашивающих комплексов, идентичных таковым в стекле;

- окраска тонкослойных покрытий d-элементами возможна, но она отличается от таковой в стеклах, вероятно, из-за восстановительных условий и недостатка кислорода, который выполняет роль лиганда при образовании центров окраски.

Патентные исследования показали, что получение окрашенных материалов по золь-гель технологии является сложной задачей. Был найден только один патент, в котором для получения окрашенных покрытий в качестве добавок используется большое количество органических соединений.

В связи с этим, дальнейшая работа будет направлена на рассмотрение применимости теорий окраски в неорганических и органических растворах, например теории сольватации и др.

Список литературы:

1. Официальный сайт «Центр коллективного пользования научным оборудованием БелГУ» [электронный ресурс]: измерение микротвердости. – Режим доступа: <http://www.ckp-bsu.ru>
2. *Аткарская, А. Б.* Золь-гель покрытия на флот-стекле / А. Б. Аткарская // *Стекло и керамика*. – 2006. – №4. – С.5 – 6.
3. *Аткарская, А. Б.* Влияние d-элементов на спектральные характеристики тонких пленок / А. Б. Аткарская, В. И. Борулько, В. Ю. Гойхман // *Стекло и керамика*. – 1991. – № 10. – С.11 – 12.
4. Пат. № 2223925. Композиция пленкообразующего раствора для получения цветного оксидного покрытия на стекле и керамике (варианты) / Дроботенко В.В., Конев М.И, Олейник А.А
5. *Гулоян, Ю. А.* Комплексная оценка окрашивания стекол соединениями переходных металлов / Ю. А. Гулоян // *Стекло и керамика*. – 2007. – №5. – С.7–12.
6. *Окрашивание стекла: пер. с чеш./ И.Коцик, И.Небрженский, И.Фандерлик; под ред. В.А. Федоровой.* – М.: Стройиздат, 1983. – 211с.
7. *Гулоян Ю.А.* Технология стекла и стеклоизделий: учебник для средних спец. учебн. заведений.– Владимир: Транзит–Икс.– 2003.– 480с.
8. *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.- 432с.
9. *Справочник химика, т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.П. Никольского.* – Л.: Химия, 1971. – 1168 –с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В УВЛАЖНЕННОЙ СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЕ

Минько Н.И., д-р техн. наук, профессор,
Лавров Р.В., аспирант,
Бакумец Я.В. студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Интенсификация процессов стекловарения является приоритетной задачей модернизации технологического процесса получения стекла..

Одним из перспективных направлений является увлажнение стекольной шихты водяными парами или водными растворами гидроксидов, в т.ч. и щелочесодержащими отходами промышленности .

Новые технологии получения стекольных шихт, химическая активация компонентов шихты и гранулирование зачастую обуславливают повышенную влажность шихты. Обычная вода действует как ускоритель варки. В случае увлажнения шихты при варке уменьшается вязкость расплава, снижение энергии активации химических реакций, о чем свидетельствует анализ литературных источников [1] , [2] .

Одним из предположений ускорения варки стекла при увлажнение шихты водяными парами являлось образование щелочей в процессе взаимодействия водяных паров с компонентами шихты.

Процессы конгломерации частиц применительно к стекольным шихтам рассматривались в работах [3-5] , из которых следует общий вывод, что при исследовании процессов в увлажненной шихте необходимо учесть физико-химические процессы, протекающие между частицами шихты.

Теоретический и экспериментальный анализ взаимодействия сухих идеально гладких твердых тел (рис. 1)

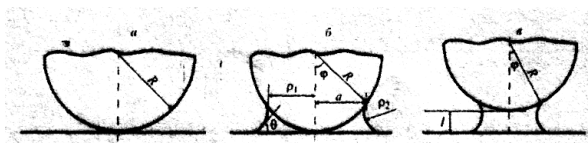


Рис.1

показывает [6], что сила их молекулярного притяжения при непосредственном соприкосновении составляет $2 \sigma R$ и $4 \sigma R$ соответственно для контакта шар - шар и плоскость - шар (R - радиус шарообразной частицы; σ - поверхностное натяжение материала твердых частиц).

Однако при разведении твердых тел сила молекулярного притяжения резко уменьшается, и на расстоянии 0,3 - 0,4 мкм сила взаимодействия обращается в ноль. Близкие к отмеченным значениям силы притяжения твердых тел реализуются при их капиллярном сцеплении как при нулевом зазоре (рис. 1,б), так и на расстояниях до 0,1 мм и более (рис. 1,в). Капиллярная прочность сцепления частиц через вогнутые жидкие мениски (см. рис. 1, б и в) обусловлена в основном перепадом давления Лапласа. Подвижная поверхность жидкость - воздух прогибается в сторону фазы, давление в которой меньше.

Таким образом, капиллярные силы возникают при увлажнении шихты, что вызывает уплотнение и последующее упрочнение пористого материала. После испарения воды прочность сцепления частиц определяется кристаллизационными контактами, сформировавшимися на месте водных прослоек. Их прочность в несколько раз превышает капиллярную прочность. Образуются кристаллические перешейки, создающие жесткий каркас, что препятствует сегрегации шихты. [7].

В случае использования раствора едкого натра выявляются и новые закономерности капиллярно-кристаллизационного взаимодействия частиц [7]. Влага равномерно распределяется вокруг зёрен песка, образуя водяную плёнку, в которой растворяется до 5% соды и сульфата. В результате кварцевые зёрна покрываются тонким слоем щелочей, что способствует реакциям силикатообразования и отчасти помогает фиксировать взаимное расположение частиц компонентов, препятствуя расслоению шихты.

Иллюстрацией к теоретическим положениям капиллярно-кристаллизационного взаимодействия частиц шихты является патент № WO2010031834 (A1) от 2010-03-25 немецких авторов под названием «Материал на основе карбоната кальция и/или магния с уменьшенным свойством декрепитации» [8]. Изобретатели отмечают, что при обработке материала на основе карбоната кальция и / или магния небольшими количествами (0,05 до 5 мас. % в) в т.ч. гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов при температурах до 100 С значительно снижается эффект растрескивания (пыления) карбонатов. Так для производства натриевого-кальциевого стекла рекомендуется исп. в качестве добавки для обработки карбонатов NaOH, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Насиликаты и / или H₂SO₄. Авторы замечают, что механизм явления детально не изучен и возможным объяснением является образование пленки или покрытия как продуктов химических реакций на поверхности материала при обработке.

В связи с малой изученностью процессов в увлажненной шихте были проведены исследования отличий процессов в сухой и влажной шихте. За основу была взята шихта для производства бесцветного листового стекла, вырабатываемого на ОАО «Саратовстройстекло», увлажнение проводилось дистиллированной водой.

Исследования проводились в: шихта - 1, эталонная «сухая» шихта (сырьевые материалы предварительно высушены для удаления влаги при 200°C с выдержкой 1 ч.), шихта -2, идентичная шихте -1, но с последующим увлажнением шихты до 7 масс.%

Расчёт «сухой» шихты производили по заданному составу стекла, масс.%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
72,7	1,0	8,8	3,7	13,3	0,1

Смешивание компонентов и приготовление шихты проводилось в шаровой мельнице, в течение двух часов.

Результаты ситового анализа исходных шихт после хранения в течение 30 суток представлены в таб.1 и рис. 1. Для этого были взяты навески массой 100 гр. Просеивание осуществлялось через следующий набор сит: 800 - 630 - 500 - 315 - 100.

Таблица 1

Виды шихт	Масса частиц оставшихся на сите, гр.					
	>0,8 мм.	0,8-0,63 мм.	0,63-0,5 мм.	0,5-0,315 мм.	0,315-0,1 мм.	<0,1мм
Сухая	2,32	4,94	12,53	28,6	43,23	8,38
Влажная	23,62	15,21	13,23	23,04	18,24	6,66

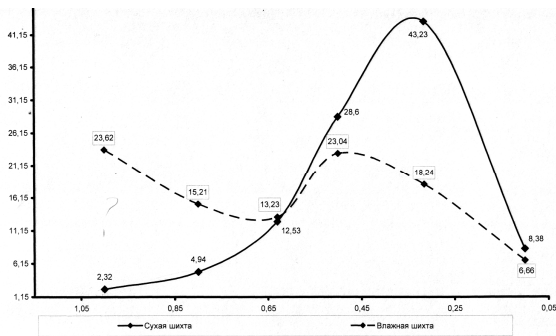


Рис.2

В процессе термообработки использовались корундовые тигли, объемом 20 мл., которые наполнялись до края шихтой. Все тигли помещались в муфельную печь. Термообработку вели при следующих температурах: 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C.

На рис. 2 представлен график дискретной термической обработки.

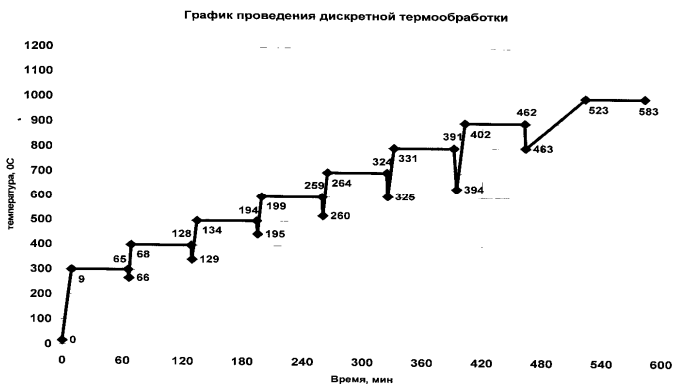


Рис.3

В процессе термообработки шихты исследовались на потерю массы. На рис.4 представлен график зависимости потери массы от температуры.

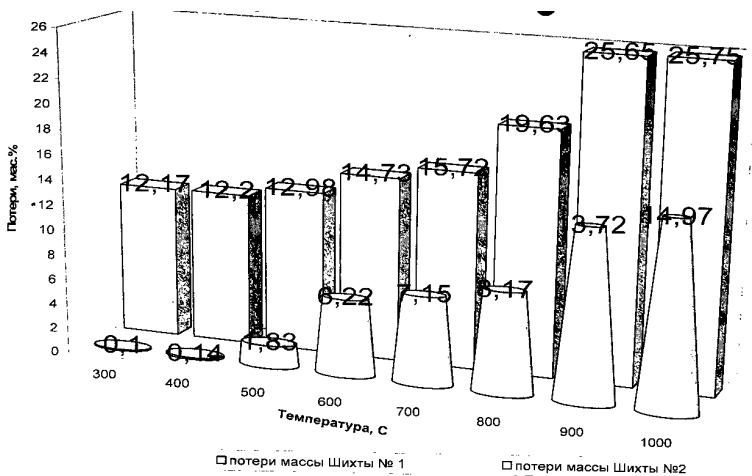


Рис.4

Из анализа рис.4 следует, что потери во влажной шихте на несколько порядков выше, чем в сухой. Это связано с удалением не только физически примешанной влаги, но и химически связанной. Наиболее приемлемая влажность шихты 4-7%. Она благоприятно влияет на однородность шихты и повышает реакцию способность кварцевых зёрен.

При увлажнении следует применять подогретую воду (40-60°C). Это объясняется тем, что сода образует три различных гидрата, стабильных при определённых температурах..

Название гидрата, химическая формула . Температура, при которой он стабилен

Декагидрат ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	-2,1 - 32°C
Гептагидрат ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	32-35,4°C
Моногидрат ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	35,4 - 105,5°C
Кальцинированная сода (Na_2CO_3)	> 105,5°C

Если содержание воды в шихте ниже значения, необходимого для превращения кальцинированной соды в моногидрат, то шихта при температуре ниже 150°C будет сухой. Если содержание воды превышает это значение, то при температуре 35,4°C - образуется гептагидрат. Вода связана как кристаллическая вода, шихта становится сухой. При температуре выше 35,4°C образуется снова обезвоженная сода, шихта стано-

вится влажной. Для сохранения равномерной влажности шихты необходимо хранить её в температурном диапазоне выше этой точки гидратации.

На рентгенофазовый анализ (РФА) были взяты образцы шихт, обработанных при следующих температурах: 600 - 700 - 800 °С. Для проведения анализа были взяты образцы, массой 2 гр. Образцы шихт были измельчены в агатовой ступке до порошкообразного состояния, что позволило избежать загрязнения исследуемых образцов, и позволило более тщательно провести анализ. Рентгенограммы приведены на рис 5 – 7.

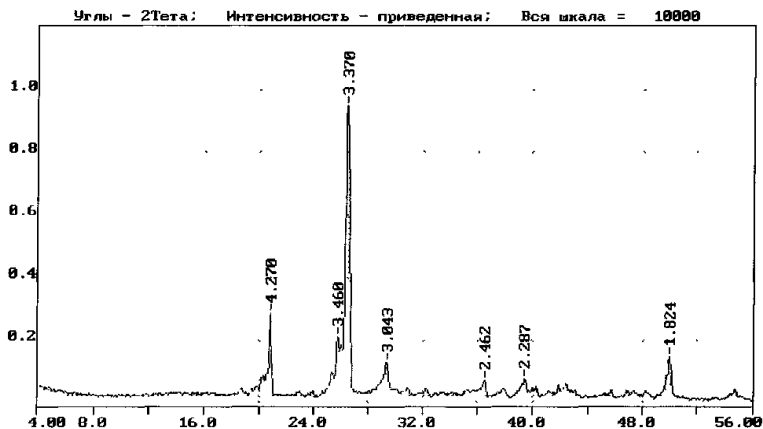


Рис.5 Рентгенограмма влажной шихты, обработанной при 600 °С
Преобладающей кристаллической фазой является α - SiO₂, обнаружено присутствие Na₂CO₃, есть следы кальцита, доломита и Ca₂SiO₃.

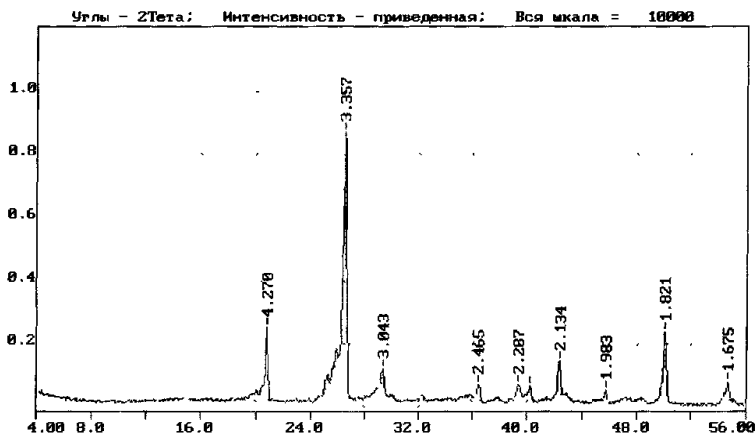


Рис.6 Рентгенограмма влажной шихты, обработанной при 700 °С

Преобладающей кристаллической фазой является кварц, есть следы Ca_2SiO_3 .

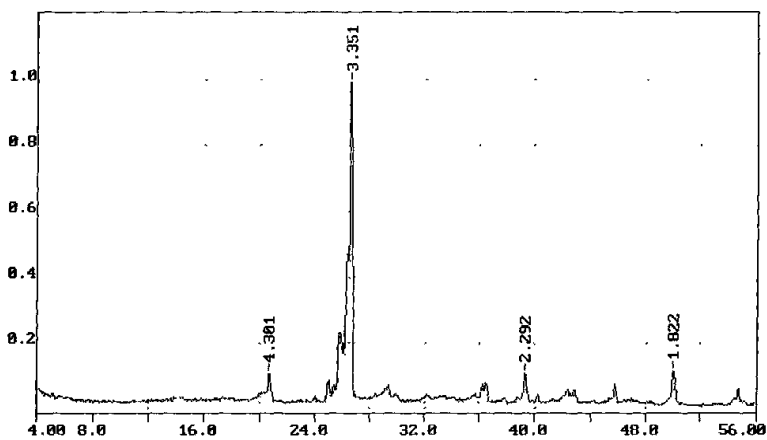


Рис.7 Рентгенограмма влажной шихты, обработанной при 800

Преобладающей фазой является кварц, в полиморфной разновидности а - тридимит, и следы тройного силиката CaO-MgO-SiO_2 .

Выводы:

Образование химически активных гидроксидов при нагреве увлажненной стекольной шихты не выявлено.

Проведенные исследования показали, что увеличение влажности шихты листового стекла (образец №2) до 7% приводит к увеличению скорости реакций силикатообразования, и появлению жидкой фазы по сравнению традиционной сухой шихтой (образец №1).

Различие в скорости реакций силикатообразования объясняется не химическими, а возникающими физико-химическими капиллярно-кристаллизационными явлениями.

Список литературы:

1. *Панкова, Н. А.* Процессы силикатообразования в увлажненной шихте / Н. А. Панкова, С. И. Марков // Стекло и Керамика. – 1994. – №1. – С. 2–4
2. *Литвин, В. И.* Оптимизация физико-химических процессов при приготовлении стекольной шихты и оценка влияния ее влажности на эффективность процесса варки стекла / В. И. Литвин, В. Д. Токарев, А. В. Ячевский // Стекло и керамика. 2010. №8. С. 19–23.
3. Крашениникова Н.С. Критерии оценки формуемости стекольной шихты / Н.С. Крашениникова, Э.Н. Беломестнова, В.И. Верещагин / Стекло и керамика. – 1991.-№3.–С. 15–17.
4. *Витюгин, В. М.* Термогранулирование содосодержащих стекольных шихт без связующих добавок / В. М. Витюгин, В. А. Трофимова // Стекло и керамика. – 1977. – №2. – С. 8–9.
5. *Болдырев, Р. А.* Промышленное приготовление гранулированной шихты / Р. А. Болдырев, Л. Г. Героиленкова, Ю. А. Зорин и др. // Стекло и керамика. – 1976. – №5. – С. 30–31.
6. *Дерягин, Б. В.* Адгезия твёрдых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Крогова, В. П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 280 С.
7. *Дерябин, В. А.* Особенности взаимодействия частиц стекольной шихты через прослойки двухкомпонентных растворов / В. А. Дерябин, Е. П.Фарафонтнова, О. Л. Малыгина // Стекло и керамика. – 2005. – №2. – С. 7–9.
8. Patent number:WO2010031834 (A1) ,Publication date: 2010-03-25 , Inventor(s):Pickbrenner Arnd [De] Material on the basis of calcium and/or magnesiumcarbonate having a reduced decrepitation tendency .

О РАСТВОРИМОСТИ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ И CaO В КЛИНКЕРНОМ РАСПЛАВЕ

Мишин Д.А., канд. техн. наук

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

Механизм образования алита из CaO и белита в расплаве часто интерпретируют аналогично реакциям, протекающим в водных растворах в направлении образования малорастворимого соединения. Исходя из этого, синтез алита рассматривается как взаимодействие хорошо растворимых в расплаве CaO и белита в результате диффузии навстречу друг другу растворившихся ионов, пересыщение расплава в некоторой области соответствующими ионами и кристаллизация из расплава мало-растворимого алита. Однако остается неясным вопрос о растворимости оксида кальция, двухкальциевого силиката и алита в клинкерном расплаве. Действительно ли пределы растворимости оксида кальция и двухкальциевого силиката превышают предел растворимости алита, что позволяет рассматривать протекание реакции в клинкерном расплаве аналогично реакциям в водных растворах? Для приблизительной оценки предела насыщения клинкерного расплава основными клинкерными фазами будем рассматривать их растворы идеальными. Тогда можно воспользоваться уравнением Шредера, описывающего зависимость растворимости в идеальных растворах от температуры:

$$\ln x^{nac} = -\frac{\Delta H_{nl}(T_{nl} - T)}{RT_{nl}T}, \quad (1)$$

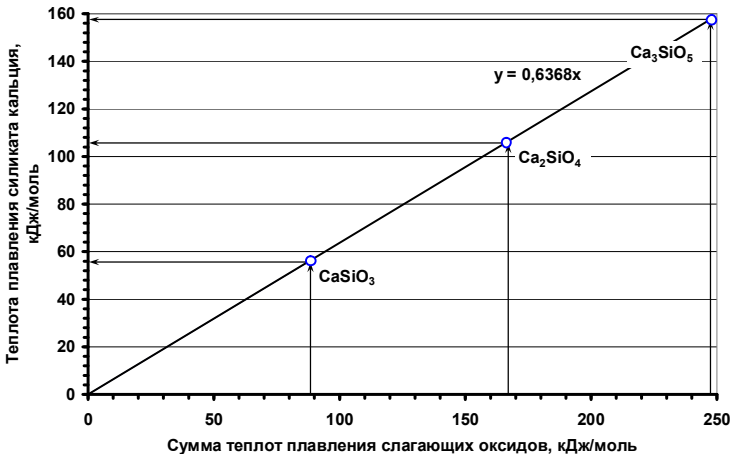
где x^{nac} - растворимость твердого тела в растворе, молярная доля; ΔH_{nl} - теплота плавления твердого тела кДж/моль; T_{nl} - температура плавления твердого тела, К; R - газовая постоянная. Исходные данные для расчетов представлены в табл. 1. Для использования данного уравнения (1) не имеется данных по теплотам плавления $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S). Среди силикатов кальция ΔH_{nl} известна только у $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (псевдоволластонит CS) 56,065 кДж/моль [1]. Необходимо рассчитать ΔH_{nl} для $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S). Существующие зависимости, позволяющие рассчитывать термодинамические характеристики соединений, имеют линейный характер. Следовательно, вероятно, и зависимость ΔH_{nl} для ряда CS , C_2S , C_3S будет линейной.

Таблица 1

Термодинамические характеристики силикатов кальция

Соединение	Температура плавления, °С	Источник данных	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	Источник данных
CaO·SiO ₂	1540	[2]	56,1	[2]
2CaO·SiO ₂	2130	[3]	-	-
3CaO·SiO ₂	2070	[3]	-	-
CaO	2615	[2]	79,5	[2]
SiO ₂	1610	[2]	8,54	[2]

Для построения аппроксимационной прямой необходима, как минимум, вторая точка. При рассмотрении зависимостей для сложных гидроксидов и цеолитов в координатах $\sum \Delta H_{обр.сл.окс.} - \Delta H_{обр.соед.}$, где $\sum \Delta H_{обр.сл.окс.}$ - сумма теплот образования слагающих сложное соединение оксидов; $\Delta H_{обр.соед.}$ - теплота образования сложного соединения; замечено, что аппроксимационные прямые проходят через начало координат или вблизи точки начала координат [2]. Таким образом, начало координат можно взять в качестве второй точки построения аппроксимационной прямой. По графику, построенному в координатах $\sum \Delta H_{пл.сл.окс.} - \Delta H_{пл.соед.}$ (рис. 1) теплота плавления 2CaO·SiO₂ составляет 106,7 кДж/моль, а 3CaO·SiO₂ – 157,3 кДж/моль.

Рис. 1. Определение теплот плавления 2CaO·SiO₂ и 3CaO·SiO₂.

Теплота образования клинкерного расплава по данным Гиги составляет примерно 404 кДж/кг. Конечно, данная величина приближительна, и она будет зависеть от химического состава образующегося расплава. При построении диаграмм состояния в качестве одной фазы

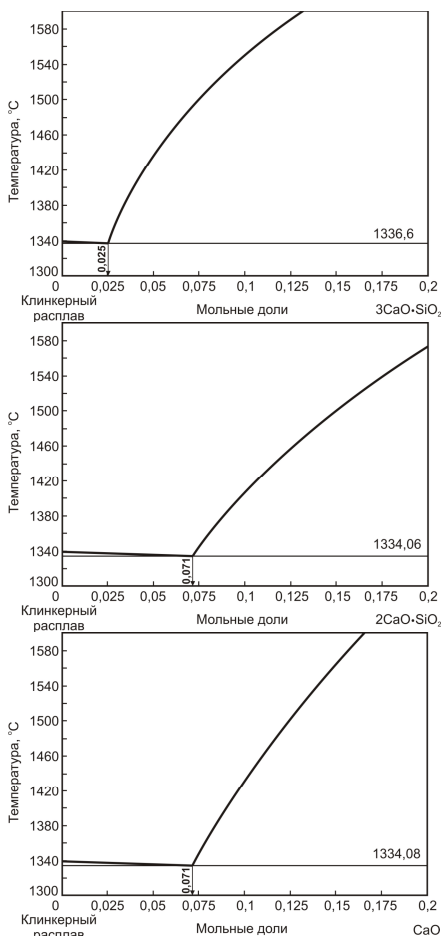


Рис. 2. Фрагменты рассчитанных диаграмм состояния клинкерного расплава ($t_{пл}=1338^{\circ}\text{C}$) с $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и CaO .

является клинкерный расплав (рис. 2). Здесь словосочетание «клинкерный расплав» следует рассматривать как гипотетическое соединение с составом аналогичному составу клинкерной эвтектики которая образуется при $t=1338^{\circ}\text{C}$. Молекулярная масса данного расплава составляет примерно 1000 г/моль.

Используя уравнение (1) и данные по $\Delta H_{пл.соед.}$, полученные из графика (рис. 1), построены диаграммы состояния систем расплав- CaO (рис. 2), расплав- $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (рис. 3), расплав- $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (рис. 4). Действительно, растворимость $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($x_{C3S}^{нас}$) в определенной степени согласуется с представлением о реакции синтеза алита в присутствии расплава как аналогичной реакциям, протекающим в водных растворах с образованием малорастворимых продуктов. В клинкерном расплаве растворяется

$$x_{C3S}^{нас} = 0,025$$

3CaO·SiO₂ с образованием эвтектического расплава $t_{\text{эвт}}=1336,6^{\circ}\text{C}$, что примерно в 3 раза меньше растворимости CaO и 2CaO·SiO₂ в окрестности $t_{\text{эвт}}$.

Растворимость алита мала при температурах близких к эвтектической, но она быстро возрастает с увеличением температуры и становится практически сопоставима с растворимостью CaO и 2CaO·SiO₂ при температурах более 1400-1450^oC, и этот факт не позволяет полностью перенести модель реакций, протекающих в водных растворах, на высокотемпературный синтез алита в присутствии расплава. Рассчитанные температуры плавления образующихся эвтектических расплавов с CaO и 2CaO·SiO₂ равны соответственно 1334,08 и 1334,06^oC (рис. 2).

Примечательно, что расчетные растворимости CaO ($x_C^{\text{нас}}$) и 2CaO·SiO₂ ($x_{C_2S}^{\text{нас}}$) равны при температурах образования их эвтектик и составляют 0,071 мольных долей. Но при температурах больших чем $t_{\text{эвт}}$

Таблица 2

Влияние температуры на расчетные фазовые соотношения в частных двойных клинкерных системах, масс. %

Системы	Температура, °C	Фазы клинкера			
		C ₃ S	C ₂ S	Клинкерный расплав	CaO _{св}
Исходный клинкер	-	60	10	30	-
кл.расп.- C ₃ S	<1336,64*	66,7	-	33,3	-
	1336,64*	66,3	-	33,7	-
	1450	65,6	-	34,4	-
	1550	65,1	-	34,9	-
	1650	62,1	-	37,9	-
кл.расп.- C ₂ S	<1334,08*	-	25	75	-
	1334,08*	-	22,8	77,2	-
	1450	-	21,3	78,7	-
	1550	-	19,3	80,7	-
	1650	-	16,6	83,4	-
кл.расп.- CaO _{св}	<1334,06*	-	-	66,7	33,3**
	1334,06*	-	-	68,6	31,4
	1450	-	-	69,5	30,5
	1550	-	-	70,5	29,5
	1650	-	-	71,8	28,2

Примечание:

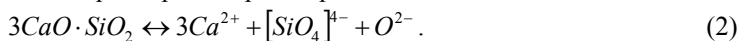
*-расчетная температура эвтектики в рассматриваемой частной системе;

**-соотношение рассчитано из условия содержания в сырьевой смеси 15 мас.% CaO_{св} на момент начала синтеза алита.

растворимость $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ начинает превалировать над x_C^{nac} и, например, при температуре клинкеробразования в цементных вращающихся печах $t_{\text{кл}}=1450^\circ\text{C}$ $x_C^{\text{nac}} = 0,106$, а $x_{\text{C}_2\text{S}}^{\text{nac}} = 0,126$ (рис. 2). Если учесть, что скорость диффузии ионов Ca^{2+} на порядок выше скорости диффузии кремнекислородных анионов, то данный факт подтверждает вывод о превалирующем влиянии скорости растворения кристаллов CaO в клинкерном расплаве на синтез алита.

В некоторых случаях в заводских клинкерах наблюдаются «оплавленные» кристаллы алита. Это можно объяснить растворением алита в клинкерном расплаве при высоких температурах. Для доказательства этого утверждения рассмотрим равновесия в частных двойных системах (рис. 2), при соотношениях между твердой фазой и клинкерным расплавом подобным соответствующим «исходному клинкеру». Используя правило рычага, определено вероятное количество растворяющейся твердой фазы в расплаве (табл. 3). Как видно, расчетное количество алита (табл. 3), способного раствориться в расплаве, сопоставимо с количеством растворяющихся CaO и C_2S , особенно выше 1400°C . Исходя из этого, может сложиться мнение, что трехкальциевый силикат вообще не может образоваться (если использовать модель реакций в водных растворах), особенно при температурах более 1400°C , что противоречит действительности.

Рассмотрим процесс растворения алита как:



По уравнению (2) произведение растворимости для $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ запишется в следующем виде:

Таблица 3
Влияние температуры на концентрацию растворенных клинкерных фаз в расплаве, масс. % (по табл. 2)

Фаза	Температура, $^\circ\text{C}$			
	$t_{\text{вг}}$	1450	1550	1650
C_3S	1,2	3,3	4,8	13,8
C_2S	2,9	4,9	7,6	11,2
$\text{CaO}_{\text{св}}$	2,8	4,2	5,7	7,6

$$IP_{\text{C}_3\text{S}} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{SiO}_4]^{4-} \cdot [\text{O}^{2-}] \quad (3)$$

Так как скорость диффузии ионов Ca^{2+} на порядок превышает скорость диффузии анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$, то кристаллы алита будут образовываться в

окрестности кристаллов белита, покрывая зерна C_2S продуктом реакции. Таким образом, зерно алита постоянно находится в контакте с расплавом, который насыщен растворенными ионами Ca^{2+} (пока существуют кристаллы CaO_{cb} , способные к растворению). Равновесная концентрация Ca^{2+} в расчете произведения растворимости PP_{C_3S} (3) возводится в 3 степень. Это резко увеличивает PP_{C_3S} , т.е. приводит к снижению растворимости C_3S . Процесс растворения алита должен начинаться, когда весь CaO_{cb} будет израсходован на образование алита. Если к этому моменту температура материала снизится менее $1400^\circ C$, то получим четко оформленные кристаллы. Если же к моменту полного усвоения оксида кальция образовавшийся алит остается длительное время при температурах близкой к $1400^\circ C$ или выше, то произойдет растворение алита с образованием кристаллов с оплавленными краями. Такая ситуация может возникнуть при обжиге клинкера в печи с дальней «короткой» зоной спекания. Кристаллы алита в таких условиях, получаются неоформленным и с оплавленными краями из-за его растворения в клинкерном расплаве.

Таблица 4

Влияние скорости нагрева портландцементной сырьевой смеси на фазовый состав клинкера по [4]

Температура обжига, $^\circ C$	Скорость нагрева, $^\circ C/мин$	Фазовый состав, мас. % (по данным РФА)				
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	CaO_{cb}
1350	5	49,0	21,0	4,2	16,3	5,66
1365		56,0	19,0	5,0	17,2	4,10
1380		53,0	21,0	4,2	16,8	5,27
1395		51,0	19,0	3,6	15,8	3,50
1410		46,0	14,0	3,4	15,6	3,56
1350	20	51,0	23,0	3,4	16,8	5,38
1365		51,0	24,0	4,2	16,8	4,59
1380		56,0	19,0	4,2	17,2	3,75
1395		56,0	19,0	4,2	16,6	3,01
1410		56,0	19,0	4,2	15,6	2,34

Полученные выводы о процессе растворения алита в клинкерном расплаве при температуре вблизи $1400^\circ C$ подтверждаются данными Альбаца Б.С. (табл. 4). При низкой скорости нагрева $5^\circ C/мин$ с $1380^\circ C$ наблюдается снижение концентрации алита, что можно объяснить его растворением в клинкерном расплаве из-за рекристаллизации кристаллов CaO_{cb} . Рекристаллизация CaO_{cb} снижает скорость его растворения в расплаве, что обедняет расплав ионами Ca^{2+} в окрестности кристаллов алита. Это снижает PP_{C_3S} или другими словами увеличивается раство-

римость алита в расплаве. Процесс рекристаллизации кристаллов оксида кальция уменьшается при увеличении скорости нагрева сырьевой смеси до 20 °С/мин. В этом случае скорость растворения свободного оксида кальция выше и происходит постоянно (табл. 4). Это обеспечивает непрерывное насыщение расплава ионами Ca^{2+} . При увеличении температуры от 1380 до 1410°С возрастает растворимость алита согласно табл. 3. Однако его концентрация не меняется (табл. 4), так как увеличивается $\text{PR}_{\text{C}_3\text{S}}$ за счет постоянного возрастания концентрации ионов Ca^{2+} в расплаве в результате непрерывного растворения необходимого количества $\text{CaO}_{\text{св}}$. Происходит постоянное снижение растворимости C_3S , пропорциональное изменению температуры.

Следует отметить, что представленный расчет диаграмм состояния необходимо рассматривать как ориентировочный, однако анализ полученных диаграмм позволяет уточнить и глубже понять процесс образования алита. Таким образом, в представленной работе: 1) рассчитаны диаграммы состояния двойных систем: клинкерный расплав- $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, клинкерный расплав- $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, клинкерный расплав- CaO , предположив, что в этих системах образуются идеальные растворы; 2) по полученным диаграммам состояния определены ориентировочные пределы растворимости $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, CaO в клинкерном расплаве в зависимости от температуры; 3) определено, что растворимость $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при температуре более 1400°С сравнима с растворимостью $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, CaO .

Список литературы:

1. *Рябин, В. А.* Термодинамические свойства веществ / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свифт // Справочник. – Л.: «Химия», 1977. – 392 с.
2. *Каржавин, В. К.* Термодинамические величины химических соединений и элементов. Примеры их практического применения / В. К. Каржавин // – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2011. – 160 с.
3. Xumuk.ru-Термодинамические свойства веществ. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/tdsv/>
4. *Альбац, Б. С.* Интенсификация процессов спекания портландцементного клинкера / Б. С. Альбац // Сер. I. Цементная и асбестоцементная промышленность. Обзорная информация. – М: Изд. ВНИИЭСМ. – 1988. – Вып. 3.– 60 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕМЕНТА С ВЫСОКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ПРИ ПОНИЖЕННОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ НАСЫЩЕНИЯ КЛИНКЕРА

**Мишин Д.А., канд. техн. наук, ст. преподаватель,
Морозова И.А., канд. техн. наук, ст. преподаватель**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Желание получить цемент высокой активности подталкивало производителей к обжигу клинкера с все более высоким коэффициентом насыщения (КН). Если в 60...70 гг. клинкер получали с КН, равным 0,86...0,91 и активностью более 50 МПа [1-3], то к настоящему времени КН клинкера по заводам возрос до 0,92...0,96 при сохранении той же активности. Для этого есть множество причин, начиная от состояния сырьевой базы и заканчивая режимом обжига портландцементного клинкера. Получение клинкера с пониженным КН на цементных заводах обеспечит экономию топлива и приведет к увеличению стойкости футеровки.

В связи с этим цель работы заключалась в выявлении возможности получения цемента с активностью около 50 МПа из клинкера с КН менее 0,9.

Для изучения данного вопроса на одном из цементных заводов были отобраны пробы клинкера с печей, работающих на газообразном топливе при различных режимах обжига. Заводчанами был отмечен факт несовпадения КН сырьевой смеси и получаемого клинкера (табл. 1). Причиной этого является недоопределение содержания SiO_2 в сырьевой смеси по существующей методике. Коэффициент насыщения сырьевой смеси по химическому анализу составляет 0,96...1, а КН получаемого клинкера равен 0,85...0,95.

Таблица 1

Характеристика клинкера

№ пробы/печи	КН шлама	КН клинкера	СаО _{св.} %	Содержание, %			Рсж, МПа	
				К ₂ О	Na ₂ О	SO ₃	пропарка	28 суток
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1/1	0,974	0,948	-	-	-	-	26,3	47,4
2/2	0,974	0,947	-	-	-	-	25,7	47,2
3/3	0,979	0,856	3,95	3,34	-	-	-	-
4/3	0,961	0,93	0,71	1,24	-	-	-	-

<i>Продолжение табл. 1</i>								
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
5/3	0,97	0,954	0,48	0,59	-	-	-	-
6/2	0,97	-	0,03	1,39	0,15	0,92	31,2	42,5
7/2	0,98	-	0,06	1,09	0,15	0,66	31,2	46,2
8/2	1,02	-	1,37	1,87	0,16	0,98	32,7	40,2
9/2	0,97	-	0,60	1,31	0,16	0,74	33,2	47,7
10/2	0,99	-	0,06	1,16	0,15	0,66	30,7	49,5

Для того чтобы определить условия, которые позволят получить высокоактивный цемент из клинкера с пониженным КН, были проведены петрографические исследования клинкеров (рис. 1). Результаты исследований сопоставлялись с данными по состоянию зоны спекания.

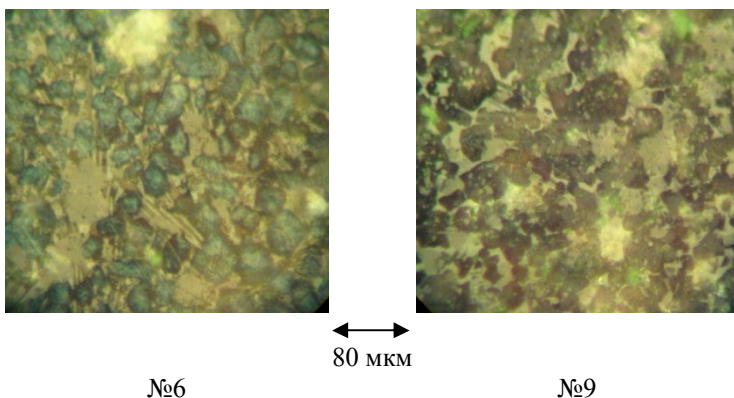


Рис. 1. Микроструктура клинкера

Прямой взаимосвязи в данном случае между КН клинкера и прочностью цемента нет. Так, прочность цемента №6 составляет 42,5 МПа при КН клинкера, равном 0,89, а прочность цемента №9 – 47,7 МПа, при КН клинкера, равном 0,84.

Следовательно, прочность цемента в большей степени зависит от состояния зоны спекания (табл. 2). Наибольшей активностью обладают цементы, полученные из клинкера при «нормально» разогретой зоне спекания даже при КН=0,84.

При «нормально» разогретой зоне спекания в клинкере образуются кристаллы алита размером 16...26 мкм. Это согласуется с работами Су-дакаса Л.Г., по мнению которого, высокой прочностью обладают це-

менты, полученные из клинкера с крупнозернистой микроструктурой, т.е. с размером кристаллов выше 20...25 мкм [4].

Таблица 2

Влияние микроструктуры клинкера и состояния зоны спекания на прочность цемента

№ пробы/печи	Характеристика				Содержание, %			КН	Состояние зоны спекания	R _{сж} , МПа
	алит		белит		C ₂ S	C ₃ S	промежут. в-во			
	размер, мкм	кристаллизация	размер, мкм	кристаллизация						
1/1	10-14	хор	2-4	хор	59	14	27	0,93	норм	47,4
2/2	14-24	ср	4-6	хор	65	12	23	0,93	неск. слабая	47,2
3/3	20-30	плох	16-20	ср	58	29	13	0,87	сл	-
4/3	16-30	ср	16-20	хор	59	23	18	0,89	норм	-
5/3	20-30	хор	10-16	хор	61	12	27	0,93	крепк	-
6/2	14-20	плох	10-20	ср	58	22	20	0,89	сл	42,5
7/2	12-20	ср	12-20	хор	64	22	14	0,89	норм	46,2
8/2	-	-	-	-	-	-	-	-	сл	40,2
9/2	16-26	плох	12-16	ср	53	34	13	0,84	неск. слабая	47,7
10/2	12-20	ср-хор	12-16	ср	52	35	13	0,84	норм	49,5

В клинкере содержится SO₃ в количестве 0,39...0,92%. В случае наличия серы в клинкере прочность цемента зависит от состава отходящих газов (рис. 2), а именно от содержания кислорода. Концентрация кислорода в печи влияет на возгонку серы и ее перераспределение между алитом и белитом (что влияет на прочность цемента).

Оптимальная зона концентрации кислорода для печей находится в пределах 1...2%. Если происходит снижение концентрации кислорода в отходящих газах менее 1%, то возможно появление недожога топлива или снижение интенсивности горения газа, что приведет к снижению температуры факела и ослаблению зоны спекания. Состояние зоны спекания влияет на формирование микроструктуры клинкера и на качество готового продукта.

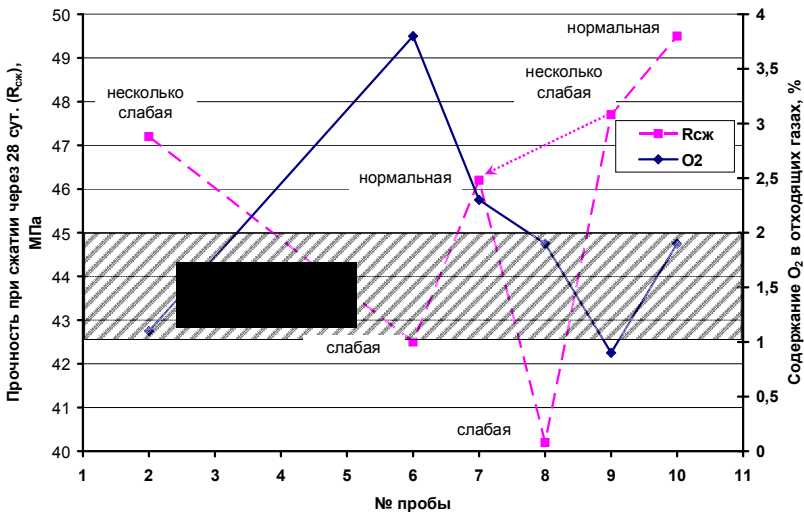


Рис. 2. Зависимость прочности цемента от содержания O₂ в отходящих газах и состояния зоны спекания

Таким образом, для того, чтобы получить высокоактивный цемент из клинкера с пониженным КН, необходимо выполнять следующие условия: обеспечивать хорошую подготовку материала по длине печи и «нормально» разогретую зону спекания, следить за содержанием кислорода в отходящих газах печи. Это позволит получить клинкер со средней и хорошей степенью кристаллизации и крупнокристаллическим алитом. При этом активность цемента может составить 49,5 МПа даже при КН, равном 0,84.

Заключение:

1. Показана возможность получения цемента с активностью около 50 МПа из клинкера с КН менее 0,9.
2. Для увеличения прочностных характеристик цемента необходимо обеспечить формирование кристаллов алита размером более 20...25 мкм со средней и хорошей степенью кристаллизации.
3. Для получения клинкера со средней и хорошей степенью кристаллизации и размером алита более 20...25 мкм следует: а) обеспечивать хорошую тепловую подготовку материала по длине печи; б) поддерживать «нормально» разогретую зону спекания; в) следить за содер-

жанием кислорода в отходящих газах печи. Это позволит получать цементы активностью более 49,5 МПа при КН клинкера, равном 0,84...0,9.

Список литературы:

1. *Тохтаходжаев, С. Т.* Использование золы ТЭЦ при дополнительном питании вращающихся печей / С. Т. Тохтаходжаев // Цемент. – 1968. – №2. – С. 3.
2. *Погарская, Т. И.* Внедрение нового метода корректирования сырьевого шлама / Т. И. Погарская // Цемент. – 1961. – №2. – С. 27-28.
3. *Гимборг, Э. М.* Комообразование в печах и способы борьбы с ним / Э. М. Гимборг // Цемент. – 1968. – №6. – С. 19-20.
4. *Судакас, Л. Г.* К вопросу о крупно- и мелкозернистых микроструктурах клинкера / Л. Г. Судакас, А. Ф. Крапля // Труды НИИцемента. – 1977. – Вып. 42. – С. 47-50.

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В БЕСЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФОРОМ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Мулеванов С.В., д-р техн. наук, доцент
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Улучшение технологических характеристик и эксплуатационных свойств силикатных стекол необходимо в первую очередь для повышения качества продукции. Традиционный путь оптимизации составов в значительной мере исчерпан, при высокой стабильности технологических параметров производства особое значение имеет наличие добавок, вызывающих структурные изменения в стекле [1].

Особый интерес в этой связи представляют малые добавки оксида фосфора [2]. Кремний и фосфор имеют близкие кристаллохимические параметры (ионный радиус Si и P соответственно 0,039 и 0,035 нм, энергия связи Si-O – 443 кДж/моль, P-O – 464 кДж/моль) [3]. Фосфор способен самостоятельно выступать в качестве стеклообразователя. В кислородных соединениях фосфор обычно проявляет валентность 5. Как стеклообразователь, фосфор может принимать координационное число 4 или 5. Наиболее типичным является координационное число 4. При этом одна из связей в тетраэдре двойная (фосфорильная). Возможно также нахождение фосфора в тетраэдрах с равноценными связями, где избыточный положительный заряд компенсируется путем образования связки тетраэдров P–O–Al и P–O–B.

В данной работе изучалась структура ближнего порядка связей в кальцийалюмоборосиликатных стеклах с малыми добавками фосфора. Поведение P₂O₅ в силикатных стеклах характеризуется большой сложностью. Особенности структурного состояния фосфора в этих составах заключаются в его способности увеличивать полимеризацию структурного каркаса при малых концентрациях. Технологическим преимуществом фосфатного легирования является возможность понижения температуры ликвидуса, что позволяет снизить температуру варки и улучшить осветление расплава. Это особенно важно в технологии бесщелочных алюмоборосиликатных стекол, в частности стекла E, используемого для производства стекловолокна. При этом установлено также улучшение химической устойчивости стекла.

Наряду с прямыми структурными методами исследования стекла весьма продуктивными могут быть также методы математического моделирования. В последнее время разработаны и успешно применяются различные методы [4,5]. Метод классической молекулярной динамики (МД) позволяет с использованием компьютеров рассматривать системы, состоящие из нескольких миллионов атомов на временах порядка нескольких пикосекунд. Применение новых, модифицированных подходов позволяет увеличить доступное для наблюдения время до порядка микросекунд.

Метод Монте-Карло можно определить как метод моделирования случайных величин с целью вычисления характеристик их распределений. Метод Монте-Карло оказал и продолжает оказывать существенное влияние на развитие методов вычислительной математики (например, развитие методов численного интегрирования) и при решении многих задач успешно сочетается с другими вычислительными методами и дополняет их. Его применение оправдано в первую очередь в тех задачах, которые допускают теоретико-вероятностное описание. Это объясняется как естественностью получения ответа с некоторой заданной вероятностью в задачах с вероятностным содержанием, так и существенным упрощением процедуры решения.

Развитием квантово-химических методов является МПДП (модифицированное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) [6]. Он параметризован для расчетов равновесной конфигурации молекул в основном электронном состоянии, распределения заряда, потенциалов ионизации, энтальпий образования химических соединений. Метод используется также для расчета спиновых плотностей. Для расчета энергий электронного возбуждения применяют спектроскопическую параметризацию (метод ППДП – полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием). Для оптимизации геометрии могут быть использованы численные методы: блочно-диагональный (Ньютона–Рафсона), пошаговой дискретизации, Флетчера–Ривза, Поллака–Рибьера.

Нами была построена модель стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, содержащих 0,6 мас. % P_2O_5 по программе «HyperChem Professional, v. 8.0» с применением метода МПДП и блочно-диагональной оптимизации в варианте ионной связи, которая позволяет получить лучшее согласие с установленными ранее структурными характеристиками. Разработанная нами модель допускает возможность нахождения фосфора в кислородном окружении различной симметрии. Создавалась 3D-модель представительного кластера со всеми возможными вариантами кислородного окружения фосфора. Ионы двухвалент-

ного Са вводились вместо граничных атомов Н. Для фосфора задавалось несколько различных вариантов ближнего кислородного окружения: для к. ч. 4 – тетраэдр с двойной (фосфорильной) связью и тетраэдры с равноценными связями в комбинации с тетраэдрами AlO_4 и VO_4 , для к. ч. 5 – тригональная бипирамида.

В результате операции минимизации геометрии происходило смещение атомов от исходного положения. Все оптимизированные фосфатные стеклообразующие полиэдры различаются степенью отклонения от симметрии. В таблице приведены основные параметры структурных моделей фосфатных стеклообразующих полиэдров в исследованном стекле экспериментального состава Е 6.

Таблица

Основные параметры фосфатных стеклообразующих полиэдров

Тип полиэдра	Длина связи, Å	Угол связи, °	Число связей
тетраэдр с фосфорильной связью	O = P 1,603	O = P – O 106,764	4
	P – O 1,682	–O – P – O 110,876	
	1,683	110,251	
	1,687	108,958	
тетраэдр с равноценными связями	P – O – Al 1,938	*	4
	P – O – Si 1,637	125,231	
	1,742	120,493	
	1,731	108,255	
тетраэдр с равноценными связями	P – O – B 1,956	*	4
	P – O – Si 1,753	112,647	
	1,678	117,092	
	1,645	115,218	
тригональная бипирамида	1,984	82,393	5
	1,832	100,754	
	1,953	69,128	
	1,730	123,373	
	1,810	70,444	

* – азимутальные углы между тетраэдрами PO_4 , AlO_4 и VO_4 изменяются в широких пределах

Оценивая в целом результаты построения топологических моделей, описывающих структурное положение фосфора в сили-

катных стеклах с высоким содержанием модификаторов, можно отметить возможность их реализации с различной степенью вероятности. Учитывая то, что стекло является аморфной и сильно неравновесной структурой, формирующейся в процессе охлаждения высоковязкого расплава, ближний порядок окружения фосфора может существенно отличаться от аналогичного порядка в кристаллических соединениях. По энергетическим соображениям, формирование структур с меньшей длиной связи, т.е. тетраэдров является более вероятным. Нахождение фосфора в кислородных полиэдрах, где он имеет к.ч. 5 является менее вероятным, при этом образование пентаэдров, установленное ранее в [7] для натрийалюмосиликатных стекол не наблюдается. Следует отметить, что чисто ионные модели не могут быть точными для такого сложного объекта, каким являются многокомпонентные силикатные стекла, легированные фосфором. Более перспективным может быть построение модели в варианте ионно-ковалентной связи. Введение смешанной связи позволит улучшить соответствие модели с эмпирическими данными по свойствам и структурным характеристикам.

Список литературы:

1. *Бингхем, П.* Химический состав тарного стекла: свежий взгляд на новые вопросы / П. Бингхем // Стекло. - 2005. - №6. - С. 1-2.
2. *Bingham, P.A.* The effects of 1 wt % P₂O₅ addition on the properties of container glass / P.A Bingham // Glass Technology. - 2004. - №6. - С. 255-228
3. *Уэллс, А.* Структурная неорганическая химия: в 2-х т. / А.Уэллс // - М.: Мир, 1987. - Т.2. - 696 с.
4. *Белащенко, Д. К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ: Научное издание. - М.: МИСИО, 2005. - 408 с.
5. *Okura, T.* Molecular orbital study for short and medium range order of P₂O₅ glass / T. Okura, N. Aoki, T. Kanazawa // J. Non-Crystalline Solids - 1987. - V.95-96. - P. 427-432.
6. *Воронцов, Б. С.* Исследование методом МПДП структуры ближнего порядка и межатомного взаимодействия в стеклах на основе P₂O₅ с модифицирующими добавками / Б. С. Воронцов // Физика и химия стекла. - 1993. - Т.19. - №3. - С. 403-409.
7. *Мулеванов, С. В.* Структура ближнего порядка в силикатных стеклах, легированных оксидом фосфора / С. В. Мулеванов // Стекло и керамика. -2009. - №11. - С. 9-11.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕЗОБЖИГОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ХИМИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ

Мурзакова А.Р., канд. техн. наук, доцент,
Шаяхметов У.Ш., д-р техн. наук, профессор
*Башкирский государственный педагогический
университет им. М. Акмуллы*

Бакунов В.С., д-р хим. наук, профессор,
Объединенный институт высоких температур РАН

Васин К.А., вед. научн. сотрудник
ГУП Институт БашНИИстрой

К настоящему времени в литературе накоплено огромное количество экспериментальных данных, показывающих влияние характеристик структуры керамики на ее свойства. Значительный интерес представляет безобжиговая технология, особенностью которой является то, что она включает в себя технологические операции, используемые как в технологии вяжущих материалов (смешение компонентов, формование заготовок и их отверждение при комнатной температуре или низкотемпературной термообработке), так и в технологии керамики (высокотемпературные процесс обжига материалов и изделий осуществляются непосредственно в тепловом агрегате). Керамические композиционные материалы на химическом связующем по объему использования занимают все более важное место среди материалов, используемых в высокотемпературной технике при эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и механических нагрузок. Их используют в конструкциях футеровок тепловых агрегатов различного назначения, применяемых в металлургической, нефтехимической, машиностроительной и других отраслях промышленности. Для оптимизации безобжиговой технологии керамических композитов и прогнозирования поведения их в службе исследованы физико-химические процессы, проходящие при нагревании исходных масс до температуры их эксплуатации. Определены составы и структура разработанных композитов. С целью определения сроков эксплуатации изделий изучена эволюция структуры разработанных композиций, исследованы их деформационные характеристики, а также ползучесть при высоких температурах. Установлены особенности и закономерности деформации, которые определяются приложенной нагрузкой и температурой.

Технология безобжиговых керамических композиционных материалов обеспечивает большие преимущества и производителям. Она проще, чем традиционная обжиговая технология, а капитальные вложения при этом снижаются на 40-50%. Уменьшаются и затраты на производство одной тонны изделий, поскольку часто могут быть исключены из технологических переделов операции, связанные с прессованием заготовок, их сушкой и обжигом. Например, исключение обжига приводит к сокращению удельных энергозатрат в 5-6 раз.

В связи повсеместным внедрением в области керамики безобжиговых технологий производства изделий необходимо расширение технологической базы производства, совершенствование технологии подготовки сырья (нанотехнологии), использование современного высокоэффективного и энергосберегающего оборудования (мельницы сверхтонкого измельчения с эффектом механохимической активации и деагломерации для получения сверхтонких порошков и смесей на их основе, современных вакуумных экструдеров, термического оборудования).

Технология безобжиговых керамических изделий освоена на экспериментальной базе ГУП Институт «БашНИИстрой», где организовано их мелкосерийное производство для удовлетворения потребностей предприятий: ОАО «Белебеевский завод Автономаль», ОАО «Стеклонит» (г.Уфа) и других. Накоплен опыт проведения научных исследований работ коллектива по решению широкого круга проблем, связанных с разработкой новых видов керамических и огнеупорных материалов и изделий на химических связующих, взамен импортной продукции, ранее закупаемой за рубежом (ОАО «БелЗАН») и отечественной обжиговой керамики. Изготовлены изделия и материалы, предназначенные для использования в тепловых агрегатах различного назначения с рабочей температурой от 100 до 1600°C. Они успешно используются в машиностроении, нефтехимии и нефтепереработке, строительной индустрии и других отраслях в качестве конструкционных, тепло- и электроизоляционных. Организация производства композиционных керамических материалов по безобжиговым технологиям позволяет квалифицированно перерабатывать отходы производства (стекольного, нефтехимии, электротехнических изделий) и использовать местное нерудное сырье (пирофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Гау, местные глины). Предлагаемые технологии позволяют получать изделия широкого ассортимента, которые применяются на предприятиях строительного комплекса, промышленного машиностроения, нефтехимии и нефтепереработки Республики Башкортостан.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Назарова В.В., аспирант,
Кудярова Н.П., канд. техн. наук, профессор**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

В связи с переходом промышленности строительных материалов на рыночные отношения предъявляются повышенные требования к физико-механическим и эксплуатационным свойствам композиционных материалов. Ряд материаловедческих, технологических и технико-экономических задач современные производители решают путем введения функциональных наполнителей. Одним из самых распространенных и широко используемым наполнителем для композиционных материалов остается природный мел. Наиболее важным требованием к мелу как наполнителю в настоящее время является дисперсность – тонина помола, выражаемая остатком на ситах определенных размеров, и процентным содержанием частиц заданного размера, которая и определяет область его применения и рыночную стоимость. В производстве жесткого поливинилхлорида используется наполнитель со средним размером частиц менее 2 мкм. При производстве порошковых лакокрасочных материалов для образования упорядоченных смесей необходимо, чтобы максимальный размер частиц наполнителя не превышал 5 - 6 мкм. Супер-тонкие наполнители применяются в производстве водных красок. Мел как наполнитель высококачественной бумаги характеризуется средним размером частиц 1,5 - 2,0 мкм [1-3]. Существующие стандарты не регламентируют весовое распределение частиц по диаметрам и дисперсность наполнителя для каждого отдельного вида композиционного материала, а только ограничивают содержание фракции более 45 мкм.

Высокое содержание карбоната кальция в природном меле позволяет легко удовлетворять самые жесткие требования по химическому составу к продуктам его переработки. Более сложно достигнуть высокой тонкости помола. При тонком диспергировании твердого материала работа, затрачиваемая на размол, пропорциональна удельной поверхности образующихся частиц. Наступает момент, когда при определенном способе помола дальнейшее измельчение частиц практически прекращается, даже при увеличении энергозатрат.

В данной работе для изучения процесса сухого измельчения был использован природный мел Шеинского месторождения (Корочанский

район, Белгородской области), в котором содержание CaCO_3 (по ГОСТ 21138.5-78) составляет $98,55\% \pm 0,23$. Некарбонатная часть на 95 - 97% состоит из глинистых минералов. Среднее содержание нерастворимого в соляной кислоте остатка $1,08\% \pm 0,19$. Содержание кварца в комковом меле менее $0,05\%$.

Исследование процесса сухого измельчения мела в молотковой двухроторной мельнице - сушилке фирмы HAZEMAG (Германия) со встроенным стержневым сепаратором показало, что независимо от скорости вращения сепаратора на сите с ячейкой №0045 присутствует остаток в количестве $0,6 - 0,9\%$ (см табл. 1), который на 97-98% состоит из карбоната кальция. Некарбонатная часть остатка по данным РФА представлена кварцем и глиной.

Таблица 1

Сито с ячейкой №	Остаток, % (частный)					
	Скорость вращения сепаратора, об/мин					
	290	580	725	870	1160	1450
014	0,08	0,05	0,03	0,01	отс	отс
01	0,31	0,27	0,20	0,17	0,10	0,05
0045	0,56	0,56	0,62	0,56	0,59	0,57
Полный остаток на сите №0045	0,95	0,88	0,82	0,74	0,69	0,62

На рис. 1 представлены микрофотографии отдельных фракций измельченного мела, выделенных из общей массы порошка методом рассева на ситах.

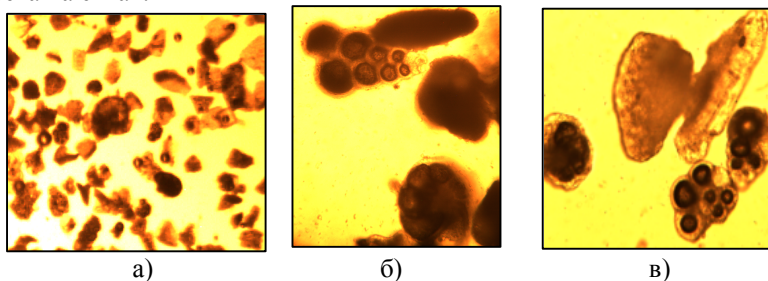


Рис. 1. Микрофотографии фракций мела после сухого измельчения

а) полный остаток на сите №0045, увеличение 400

б) фракция 100-140 мкм, увеличение 1000

в) фракция 45-100 мкм, увеличение 1000

Из микрофотографий видно, что после сухого измельчения частицы мела в готовом продукте отличаются размером и формой. Остатки

на ситах представлены отдельными раковинами фораминифер, агрегатами недоизмельченного мела (крупкой), зернами кальцита. Увеличение скорости вращения сепаратора с 290 до 1450 об/мин снижает максимальный размер частиц до 80-100 мкм, исключая из продукта крупку. Из полученных данных можно сделать вывод, что получить карбонатный наполнитель с узким дисперсным распределением частиц при сухом способе измельчения не представляется возможным, так как ударно-отражательным методом не измельчаются плотные раковины фораминифер. Установка динамического классификатора позволила получить карбонатный наполнитель со средним размером частиц менее 2 мкм, остаток на сите с ячейкой № 0045 отсутствует. При этом производительность линии по готовому продукту снизилась до 0,5 т/ч. Таким образом, использование классификаторов при сухом измельчении для получения высокодисперсного мела в больших объемах нерентабельно.

Потребность многих отраслей промышленности в качественном тонкодисперсном меле ежегодно возрастает, поэтому необходимы высокопроизводительные способы получения карбонатного наполнителя со средним размером частиц менее 1 мкм. При интенсивном перемешивании в воде условия для диспергации мела становятся благоприятными. Мокрый размол и микронизация дают более гладкие и круглые частицы, что является более предпочтительным сухому размолу.

В данной работе рассмотрен процесс мокрого измельчения, состоящий из приготовления суспензии влажностью 28% с заданной плотностью и вязкостью и ее последующее измельчение в вертикальной бисерной мельнице. В качестве дисперсной фазы использовался мел торговой марки KREIDER со средним размером частиц 3 мкм ($D_{99\%} = 90 - 100$ мкм) и содержанием CaCO_3 не менее 98,5%. В качестве разжижителя для меловой суспензии и интенсификатора помола использовались диспергаторы – водные растворы полиакрилата натрия трех фирм-производителей. Полиакрилат натрия – натриевая соль акрилового полимера является полимерным анионным поверхностно-активным веществом с формулой $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-]_n$. В воде полиакрилат натрия диссоциирует на катионы натрия и микроанион полиакрилата, несущий на себе сильный отрицательный заряд.

Основные характеристики диспергаторов представлены в табл. 2. Используемые диспергаторы отличаются по физико-химическим свойствам, несмотря на одинаковый состав, что связано с разной длиной полимерной цепи.

Таблица 2

Основные характеристики диспергаторов

Диспергатор	Вяз- кость сП	Плот- ность кг/м ³	Содержание компонента, %	
			активного	твердого
Dispex («BASF»)	400	1280	38	50
Jaupol («Ciba»)	390	1280	40	59
Лакротэн («Оргхимпром»)	540	1240	35	42

Вязкость диспергатора «Лакротэн» на 25 - 27% выше, чем у диспергаторов «Dispex» и «Jaupol», несмотря на меньшее количество активного и твердого веществ. В диспергаторе «Jaupol» содержится большее количество твердого вещества 59%, но его вязкость самая низкая по сравнению с другими диспергаторами. У диспергатора «Лакротэн» ярко выражены адгезионно-когезионные свойства.

На рис. 2 представлены данные по дифференциальному распределению частиц мела в готовом продукте, полученного сухим и мокрым способом помола.

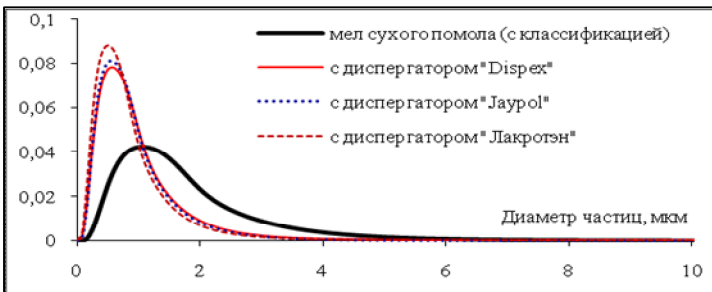


Рис. 2. Дифференциальное распределение частиц мела

Из рис.2 видно, что дифференциальная кривая распределения частиц мела после мокрого измельчения сдвинута в сторону более высокой дисперсности. Данные по весовому распределению частиц мела при сухом и мокром способе измельчения представлены в табл. 3. После мокрого измельчения содержание частиц размером 0,17 – 0,5 мкм в 5 - 7 раза, размером 0,5 – 1,0 мкм в 2 – 2,2 раза выше, чем при сухом помоле.

Таблица 3

Гранулометрический состав мела после измельчения

Диаметр частиц, мкм не более	Весовая доля частиц (%), соответствующих заданным значениям размеров			
	Сухой помол (с классификатором)	Мокрый помол с диспергатором		
		«Dispex»	«Jaupol»	«Лакротэн»
0,17	Менее 0,005	0,16	0,19	0,3
0,33	1,1	5,9	6,6	8,4
0,5	3,5	19	20,7	24,5
0,75	12,5	42	44,7	50,2
1,0	24,4	62	64,4	69
2,0	67,8	91,8	92,6	94,1
3,0	86,1	97,5	98,4	99

Содержание в готовом продукте фракции более 3 мкм снижается при мокром помолу в 3-4 раза. Тонкодисперсный мел, полученный мокрым способом, содержит ультрадисперсные частицы размером 0,17 - 0,33 мкм, получение которых невозможно сухим помолом. Количество фракции менее 1 мкм при мокром измельчении отличается при использовании диспергатора разных фирм-производителей: с диспергатором «Dispex» - 62% мас, «Jaupol» - 64,4% мас, «Лакротэн» - 69% мас. Содержание ультрадисперсной фракции мела менее 0,33 мкм с использованием диспергатора «Лакротэн» выше на 15,5 и 22%, чем с диспергатором «Dispex» и «Jaupol». При мокром помолу содержание фракции менее 0,33 мкм и более 3 мкм составляет менее 10% каждой.

Таким образом, использование мокрого измельчения позволило получить продукт с узким дисперсным распределением частиц, с ограниченным содержанием как крупноразмерной, так и мелкоразмерной фракции. Процентное содержание каждой фракции в продукте при мокром измельчении при одинаковой производительности бисерной мельницы зависит от свойств самого диспергатора.

Список литературы:

1. *Быков, Е. А.* Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов/ Е. А. Быков, В. В. Дегтярев // Пластические массы. – 2006. – №1. – С. 32 – 33.
2. *Мамбиш, С. Е.* Минеральные наполнители в промышленности пластмасс/ С. Е. Мамбиш // Пластические массы. – 2007. – №12. – С. 3–5.
3. *Скорородова, О. Н.* Функциональные добавки для ЛКМ/ О.Н. Скорородова // Лакокрасочная промышленность. – 2009. – №5. – С.22 – 26.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ

**Наумов А.А., соискатель,
Юндин А.Н., канд. техн. наук, профессор**
Ростовский государственный строительный университет

На качество керамических изделий оказывает влияние множество технологических факторов, которые в процессе производства не всегда поддерживаются на заданном уровне. По этой причине при изготовлении керамических изделий наблюдается неоднородность их физико-механических свойств.

Для повышения надежности функционирования технологического комплекса необходимо уметь прогнозировать эксплуатационные свойства материала на стадии его изготовления.

Одними из основных производственных переделов при изготовлении кирпича полусухим способом являются процесс прессования сырца из сыпучей глиняной массы и термообработка изделий.

В настоящей статье приводятся результаты оценки совместного влияния удельного давления прессования и температуры обжига на свойства обожженных образцов.

В качестве объекта исследования был выбран суглинок Султан-Салынского месторождения – типичное сырье юга России при производстве кирпича. Материал умеренно пластичный, высокочувствительный к сушке, по химическому составу относится к группе кислого глинистого сырья с высоким содержанием красящих оксидов, по степени спекаемости и огнеупорности относится к неспекающемуся, легкоплавкому сырью с преобладанием глинистых минералов гидрослюдисто-монтмориллонитового типа.

Ранее проведенными исследованиями [1] было установлено, что образцы, изготовленные из чистого глинистого сырья указанного месторождения, отпрессованные при удельном давлении 20 МПа при влажности пресс-порошка 9,5 % и обожженные при 1000⁰С, оказались неморозостойкими (выдержали 9 циклов попеременного замораживания и оттаивания).

С целью увеличения морозостойкости обожженных образцов изменяли минеральную модифицирующую добавку – карбонатосодержащие отходы, образующиеся в процессе производства минеральных

удобрений на ОАО «Минудобрения» (г. Россошь, Воронежская область). Добавка, введенная в состав глиномассы в количестве 5 мас. %, позволила повысить показатель морозостойкости обожженных образцов до 100 циклов при тех же параметрах изготовления за счет увеличения объема резервной пористости [1].

Для комплексной оценки влияния удельного давления прессования и температуры обжига на физико-механические показатели обожженных образцов были выполнены экспериментально-статистические исследования с применением математического планирования эксперимента и компьютерной обработкой результатов.

С этой целью нами был реализован полный двухфакторный эксперимент ПФЭ 3^2 по плану на квадрате [2].

В качестве варьируемых факторов в эксперименте приняты:

X_1 – температура обжига, $^{\circ}\text{C}$;

X_2 – удельное давление прессования, МПа.

Уровни варьирования факторов приняты на основании предварительных опытов: для X_1 основной уровень – 1000°C , интервал варьирования – $\pm 50^{\circ}\text{C}$, для X_2 соответственно 20 и ± 5 МПа.

В качестве функции отклика были приняты:

F – морозостойкость обожженных образцов, циклы – u_1 ;

$R_{\text{сж}}$ – прочность обожженных образцов при сжатии, МПа – u_2 ;

$R_{\text{изг}}$ – прочность обожженных образцов при изгибе, МПа – u_3 ;

W – водопоглощение обожженных образцов, % – u_4 .

Другие факторы, оказывающие влияние на физико-механические свойства обожженных образцов (зерновой состав пресс-порошка и его влажность), в процессе реализации плана эксперимента были стабилизированы.

Физико-механические свойства обожженных образцов определяли на образцах-цилиндрах диаметром и высотой 50 мм и на образцах-балочках размером 160x40x25 мм.

Исходные данные и результаты эксперимента приведены в таблице.

По результатам эксперимента получены следующие уравнения регрессии (со значимыми коэффициентами), адекватно описывающие поведение системы:

$$F = 99,778 + 51,667 \cdot x_1 + 48,667 \cdot x_2 - 15,667 \cdot x_1^2 - 8,667 \cdot x_2^2 + 34,5 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$$R_{\text{сж}} = 38,562 + 3,77 \cdot x_1 + 5,383 \cdot x_2$$

$$R_{\text{изг}} = 10,951 + 0,847 \cdot x_1 + 0,833 \cdot x_2$$

$$W = 14,58 - 0,68 \cdot x_1 - 0,98 \cdot x_2$$

Экспериментальные данные плана

№ опыта	Факторы		R _{сж} , МПа	R _{изг} , МПа	W, %	F, циклы
	X ₁ , °C	X ₂ , МПа				
1	950	15	30,2	9,0	16,2	10
2	1050	15	35,9	10,4	14,9	44
3	950	25	40,2	10,3	14,3	38
4	1050	25	48,3	12,3	12,7	210
5	1000	20	38,5	10,8	14,6	100
6	1050	20	42,5	11,4	13,6	136
7	950	20	33,7	9,8	14,9	32
8	1000	25	44,1	11,8	14,0	140
9	1000	15	34,3	10,1	15,7	42

Графическая интерпретация данных уравнений представлена на рис. 1.

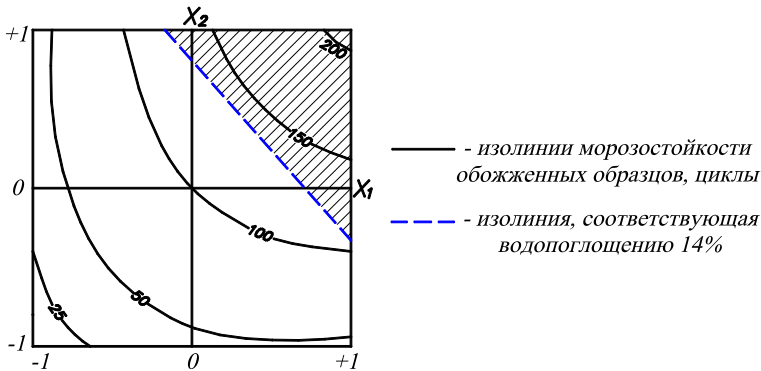


Рис. 1. Изолинии, полученные по уравнениям регрессии

Анализ полученных уравнений регрессии позволяет сделать следующие выводы:

- повышение температуры обжига и удельного давления прессования положительно сказывается на морозостойкости обожженных образцов из опытных масс, а их влияние на этот показатель примерно одинаково. Из рис. 1 видно, что для обеспечения 50 циклов морозостойкости образцов необходимо поддерживать удельное давление прессования не менее 18 МПа и температуру обжига 980°С. С увеличением значений

этих факторов морозостойкость обожженных образцов закономерно возрастает, достигая 210 циклов при давлении прессования 25 МПа и температуре обжига 1050⁰С;

- аналогичное действие удельное давление прессования и температура обжига оказывают и на прочность обожженных образцов как при сжатии, так и при изгибе – с увеличением указанных факторов прочность возрастает с 30,2 и 9,0 МПа на нижнем уровне варьирования до 48,3 и 12,3 МПа – на верхнем;

- повышение удельного давления прессования и температуры обжига позволяет снизить водопоглощение обожженных образцов с 16,2 на нижнем уровне варьирования факторов до 12,7 % - на верхнем, что позволит отнести данные изделия к лицевым.

Кроме этого была исследована пористо-капиллярная структура обожженных образцов: определены эффективные радиусы капилляров и основные типы пористости. Результаты представлены на рис. 2.

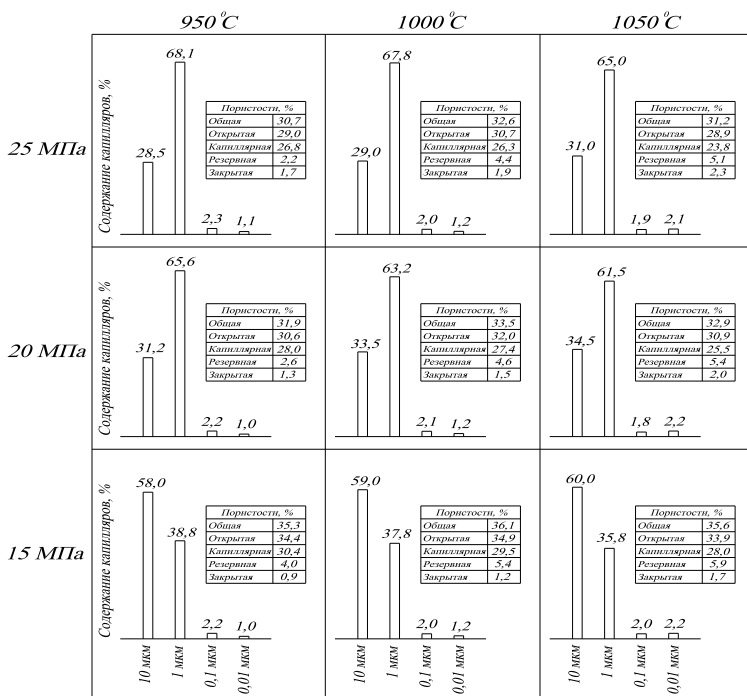


Рис. 2. Характеристики пористости обожженных образцов

Из рис. 2 можно увидеть, что доля резервной пористости увеличивается с повышением температуры обжига образцов и снижением удельного давления прессования. При уплотняющем давлении 25 МПа и температуре обжига 950⁰С она составляет 2,2 %, а при давлении 15 МПа, температуре 1050⁰С – 5,9 %.

Повышая значения обоих факторов (X_1 и X_2), можно добиться уменьшения содержания капиллярных пор и увеличения количества пор закрытых.

Объемы общей и открытой пористости изменяются незначительно, несколько возрастая при снижении удельного давления прессования.

Из приведенных гистограмм распределения по размерам эффективных радиусов капилляров видно, что уменьшение давления прессования приводит к укрупнению капилляров, повышая содержание капилляров с радиусом 10 мкм с 30 до 60 % (соответственно при 25 и 15 МПа). Влияние температуры обжига на сечение капилляров не существенно.

Проведенные исследования показали, что даже оперируя только двумя технологическими факторами, можно улучшать физико-механические свойства готовых изделий, в том числе морозостойкость.

Полученные модели прогнозирования основных показателей керамических образцов позволят оценивать различные производственные ситуации и принимать статистически обоснованные решения при выборе целесообразных технологических параметров, гарантирующих выпуск изделий заданного качества.

Список литературы:

1. *Наумов, А. А.* Повышение морозостойкости керамических изделий / А. А. Наумов, Л. В. Котлярова, А. Н. Юндин // Материалы международной научно-практической конференции «Строительство 2011» - РГСУ, С. 102 – 103.
2. *Вознесенский, В. А.* Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко, Б. Л. Огарков // – Киев: Высшая школа, 1989. – 328 с.

ЭФФЕКТИВНЫЕ БАЗАЛЬТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА НА ПРИМЕРЕ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)

Неустроева А.И., соискатель,
Дитц А.А., канд. техн. наук, доцент,
Верещагин В.И., д-р техн. наук, профессор
*Национальный исследовательский
Томский Политехнический университет*

Согласно стратегии социально-экономического развития страны 2020 приоритетной задачей является эффективное энергосбережение. В условиях Крайнего Севера, где девять месяцев года – зима, актуальным решением повышения энергоэффективности является применение высококачественных теплоизоляционных материалов (ТИМ). Так, например, потери тепловой энергии в трубопроводах составляют от 25 до 40 % (а по некоторым данным до 70 %), а при использовании высококачественной тепловой изоляции расходы тепловой энергии уменьшаются до 2 % [1]. По результатам проведенных обследований с использованием тепловизионного контроля качества в г. Якутск Республики Саха (Якутия) по заказу ООО УК ОЖФ «ЖКХ Губинский» выявлено нарушение тепловой защиты ограждающих строительных конструкций. Нарушение тепловой защиты наглядно показано на рис. 1, 2 и в таблице 1.

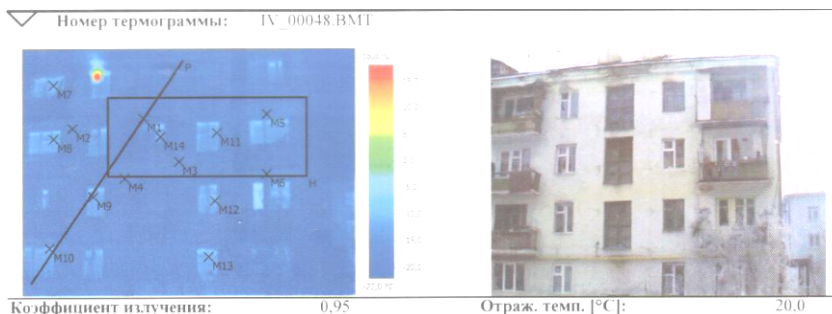


Рис. 1 Тепловизионное обследование защиты ограждающих строительных конструкций

Таблица 1 Данные тепловизионного контроля качества тепловой защиты

Измеряемые объ-екты	Температу-ра, С	Излучение	Отраж. тем-пература, С	Примечания
Точка измерения 1	-20,1	0,95	20,0	Нормальная температура стены
Точка измерения 2	-16,3	0,95	20,0	Теплопотери через кладку стены
Точка измерения 3	-16,0	0,95	20,0	Теплопотери через кладку стены
Точка измерения 4	-15,7	0,95	20,0	Теплопотери через кладку стены
Точка измерения 5	-16,8	0,95	20,0	Теплопотери через кладку стены
Точка измерения 6	-17,6	0,95	20,0	Теплопотери через кладку стены
Точка измерения 7	-17,8	0,95	20,0	Теплопотери через кладку стены
Точка измерения 8	-3,1	0,95	20,0	Теплопотери (слабое утепле-ние оконных ограждений)
Точка измерения 9	-10,6	0,95	20,0	Теплопотери (слабое утепле-ние оконных ограждений)
Точка измерения 10	-12,8	0,95	20,0	Теплопотери (слабое утепле-ние оконных ограждений)
Точка измерения 11	-11,9	0,95	20,0	Теплопотери (слабое утепле-ние оконных ограждений)

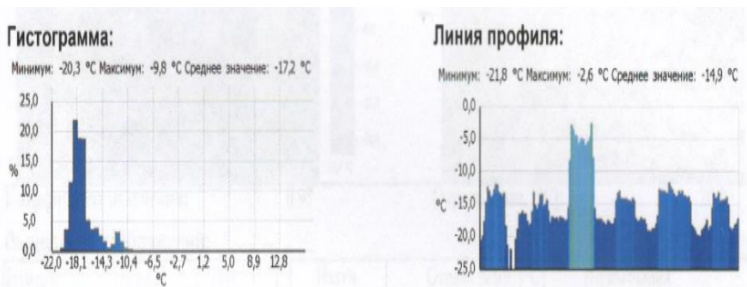


Рис. 2 Гистограмма и линия профиля измеренных температур тепловизором

Данное обследование проведено с целью определения нарушения теплозащиты ограждающих строительных конструкций объекта, для оценки эффективного использования энергетических ресурсов и снижения затрат потребителей на топливо и энергообеспечение. Из результатов, полученных при обследовании, следует, что необходимо использовать в качестве теплозащиты объекта высококачественные теплоизоляционные материалы.

Качество теплоизоляционных материалов предопределяется, прежде всего, качеством используемого сырья. В настоящее время теплоизоляционные материалы получают из различного сырья: промышленные отходы - доменные шлаки, шлаки цветной металлургии, бой кирпича и др., а также различные горные породы - песок, мергели, туфы, известняки, доломиты, базальты, диабазы и др. Отечественный и зарубежный опыт последних лет свидетельствует о том, что повышение качества минерального волокна и изделий из него (плит, матов) возможно за счет использования в качестве сырья горных пород габбро-базальтовой группы или сырьевых композиций (шихт) на их основе. Это обусловлено стабильным химическим и минералогическим составом горных пород (в отличие от промышленных отходов и осадочных пород) и высоким содержанием стеклообразующих оксидов (суммарное содержание SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и P_2O_5 до 65%) [2].

На обширной территории Республики Саха (Якутия) имеются более 100 наименований разнообразных полезных ископаемых. Разведаны запасы по 40 видам минерального сырья. Наличие богатого минерально-сырьевого ресурса предполагает развитие промышленного потенциала.

По геологическому анализу ГУП «Сахагеоинформ» и института геологии базальтовый магматизм на Сибирской платформе проявлялся многократно и охватывал площадь до 2 млн. м². В юго – западной и центральной Якутии интрузивы базальтоидов локализуются в различных частях Чаро – Синского пояса. Выделяются Туолбинская, Синская, Кятчинская, Нижнее – Мархинская и другие зоны проявления интрузий. В региональной тектонической структуре территория Чаро – Синского пояса находится на юго – востоке Сибирской платформы и окраинной части северного склона Алданского щита в зоне перехода в Вилюйскую синеклизу. Площадь сложена доломитами чуранского и еловского пестроцветного горизонта, а также известняками с редкими прослоями доломитов эльгэйской и мергелями, мергелистыми известняками толбачанской свит нижнего кембрия. Из выделяемых зон Чаро – Синского пояса прослеживаются Туолбинская и Синская зоны. В пределах этих зон имеются два разведанных месторождения Тит – Арынское и Еловское (Туолбинское) и два проявления Билляхское, Синское. В пределах Алданского щита развиты многочисленные изверженные породы различного состава от лейкократовых гранитов до диабазов. В 155 км севернее п. Чульман в центральной части Алданского щита в пределах Усть – Николкинской синклинали известно Васильевское месторождение. Гидрогеологические и горнотехнические условия благоприятны для разработки месторождения открытым способом.

По результатам исследований научно – исследовательского центра ОАО «Теплопроект» отобранные пробы из месторождений габбро – долеритов Тит – Ары, Синское, Биллях пригодны в качестве сырья для производства высококачественных штапельных минеральных волокон и теплоизоляционных изделий на их основе. По отчету НПК «Терм» об испытаниях базальтов Еловского и Васильевского месторождений для производства базальтовых непрерывных волокон (нить) подходит только Васильевское месторождение, так как данная технология требует строгого соответствия в пределах вязкости, температуре плавления, и соответственно химического состава. К примеру, в основном в производстве непрерывных базальтовых волокон в России используют сырье из Украины. Также не исключают пригодность сырья данных месторождений в производстве штапельных волокон.

Ниже в таблице 2, 3 приведены химические составы исследованных месторождений Республики Саха (Якутия).

Таблица 2. Химический состав пригодного сырья для производства штапельных волокон

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Mk
Регламентируемые показатели, %	40-50	5-7	< 3	10-16	10-25	3-15	-	-	-	< 5
Биллях	44,44	13,45	3,59	20,12	8,16	4,82	1,57	2,69	1,08	4,46
Синское	45,06	13,1	2,72	21,22	7,9	3,93	1,89	2,32	1,49	4,92
Тит-Ары	48,28	15,45	2,02	15,42	11,01	4,79	0,21	2,82	-	4,03
Еловское	52,06	13,86	2,41	14,4	7,74	2,96	1,75	3,39	-	-

Таблица 3. Химический состав Васильевского месторождения, пригодного для производства непрерывного волокна

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Mk
Регламентируемые показатели, %	48-53	12-17	< 1,5	10-14	9-12	7-9				< 1,5
Васильевское	53,45	11,55	2,03	14,95	6,88	4,63	1,45	3,53	0,2	-

Теплоизоляционные плиты и маты применяются в любых строительных и инженерных конструкциях: для утепления домов, фасадов, кровель, перегородок. Благодаря своему строению, минеральная вата обладает отличными акустическими свойствами, а также позитивно влияют на окружающую среду. Звукоизоляция обеспечивает акустический комфорт в жилых домах и служебных помещениях. Теплоизоляционные материалы применяются при утеплении цокольного деревянного перекрытия, в утеплении стен сельских домов.

Потребность в теплоизоляционных материалах в Республике Саха (Якутия) до недавнего времени удовлетворялась за счет завоза продукции компаний, таких как ОАО «Хабаровский завод Базалит-ДВ», Техноколь, ЗАО «Завод минплита», Амурский завод теплоизоляции «Минпласт», завод компании Rockwool.

Общий объем потребности в теплоизоляционных материалах складывается из потребности строительного комплекса, ЖКХ, энергетики, частных потребителей, где значительная доля потребляется в строительном комплексе.

Так прогноз потребности строительного комплекса Республики Саха (Якутия) в теплоизоляционных материалах представлен Министерст-

вом строительства и промышленности строительных материалов РС (Я) (Таблица 4).

Таблица 4. Прогноз потребности строительного комплекса Республики Саха (Якутия) в теплоизоляционных материалах

Прогноз на:	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Потребность в ТИМ, тыс. куб.м.	115,6	125,8	136,9	148,9	162	176,3	191,8	206,7	227	247

По прогнозным данным отчетливо видна динамика потребности в теплоизоляционных материалах. Если учесть вышеупомянутые потребности других отраслей, объем потребности значительно увеличится.

К примеру, задача эффективного энергопотребления в Республике Саха (Якутия) решилась путем организации завода по производству базальтовых плит и матов из местного сырья месторождения Тит – Ары (ООО «Завод базальтовых материалов»). Планируется производство базальтовых непрерывных волокон из Васильевского месторождения. Далее из непрерывных волокон будут производиться базальтовая арматура, базальтофибропенобетоны и геосетки.

Список литературы:

1. Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, журнал. – Москва, 2011. - №2. – С. 48-50.
2. ВНИИЭСМ, НП «Базальтовые технологии», Промышленность полимерных, мягких кровельных и теплоизоляционных строительных материалов. Габбро – базальтовое сырье для производства минерального волокна. – П.: 2003. Выпуск 1-2 – 6-7 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПАВ НА СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКОЙ ГЛИНЫ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Оглезнев А.Ю., студент,
Михайлова Н.А., канд. техн. наук, доцент
*Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина*

Проведено исследование химико-минерального состава и технологических свойств глинистого сырья, используемого для производства кирпича на одном из предприятий Пермского края. Основной глинистый материал – монтмориллонит. Примеси – свободный кремнезём, лимонит, олигоклаз. Небольшое количество карбонатов. Определение минерального состава выполнено при помощи ДТА и РФА анализов [1-2,5,7-8].

При определении технологических свойств глины использованы стандартные методики [3-4,6].

Содержание в глине крупнозернистых включений менее 1%, т.е. это глина с низким содержанием данных включений. Содержание в глине частиц размером менее 1 мкм – около 27%, т.е. это низкодисперсное сырье.

Формовочная влажность – 18%. Воздушная усадка – 8,8%, коэффициент чувствительности к сушке – $1,5 \div 1,8$. Эти показатели говорят о том, что данная глина имеет высокую чувствительность к сушке. При изготовлении изделий из глины к ней требуется вводить вещества-отощители – кварцевый песок и золу ТЭЦ.

Для определения степени спекания глины из неё при оптимальной формовочной влажности формовали образцы-плиточки размером 50x50x12 мм, а для определения механической прочности и морозостойкости образцы-кубики размером 50x50x50 мм. Образцы обжигали в электрической печи при температуре 980°C.

Водопоглощение образцов – 10%. Открытая пористость – 20,25%. Кажущаяся плотность – $2,01 \text{ г/см}^3$. Предел прочности образцов при сжатии – 125 кг/см^2 . Образцы выдерживают испытание на морозостойкость. Коэффициент $K=0,85$ (отношение холодного водопоглощения к горячему).

В качестве ПАВ использовано вещество Литопласт 1М – это органическое вещество, жидкость темно-коричневого цвета, которое имеет

следующие характеристики: плотность 1,25г/см³, содержание сухого вещества – 41,4%. Использовали концентрацию этого вещества – 0,3%.

Добавка улучшает формовочные свойства массы. Механическая прочность на сжатие – 320кгс/см².

Образцы выдерживают испытание на морозостойкость (косвенный метод)

Холодное водопоглощение – 10,45%, горячее – 12,45%. Коэффициент морозостойкости К=0,85.

Предварительные результаты по введению ПАВ в состав глины для производства кирпича позволяют значительно увеличить механическую прочность при сжатии, т.е. повысить марку кирпича.

Список литературы:

1. Михайлова, Н. А. К вопросу определения марки кирпича керамического / Н. А. Михайлова, М. А. Акулова, Д. А. Меньшенин, А. Н. Толмачева // Сб. науч. тр., «Строительство и образование». – Вып.10. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ.2007, –С.107–109
2. Августиник, А. И. Керамика /А. И. Августиник // Керамика. 2-е изд-во –Л.: –Стройиздат, 1975. – 592с.
3. ГОСТ 9169-75 Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация. –М.: –Изд-во стандартов, –1979. –7с.
4. ГОСТ 21216-93 Сырье глинистое. Методы анализа. – М.: – Изд-во Стандартов, 1994. 40с.
5. Круглицкий, Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсии глинистых минералов/ Н. Н Круглицкий // –Киев: Наукова думка, – 1968.
6. ГОСТ 530-2007 Кирпич и камень керамические. Общие технические условия. –М.: Стандартиформ, – 2007.
7. Топор, Н. Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов/ Н. Д.Топор // – М.: Недра,1964. – 158с.
8. Берг, Л. Г. Введение в термографию/Л. Г.Берг // 2-ое доп. изд. – М.: Наука, 1969. – 395с.

ПРОИЗВОДСТВО ГАЗОЗОЛОБЕТОНА МЕТОДОМ ФОРСИРОВАННОГО ПОРООБРАЗОВАНИЯ

**Потеряева Н.Б., студент,
Камбалкина И.В., канд. техн. наук, доцент**
Сибирский государственный индустриальный университет

В настоящее время добыча сырья и топлива обходится все дороже, а запасы их невосполнимы. В связи с чем важное значение приобретает рациональное использование всех видов материальных ресурсов. Поэтому вопросы использования вторичных минеральных ресурсов и безотходных технологий производства становятся все актуальнее.

Технология неавтоклавного газобетона является перспективной и энергосберегающей.

Газобетон получают из смеси вяжущего вещества, кремнеземистого компонента и газообразователя. Традиционно в качестве кремнеземистого компонента используют кварцевый песок. Но как показали исследования, его можно заменить золой-унос. Для Кузбасса этот факт имеет большое значение, поскольку зола-унос является более доступным и дешевым сырьем. В данной работе для производства газобетона применялась каменноугольная зола - унос ТЭЦ ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» (ЗСМК).

Характерной особенностью золы является ее неоднородность (в данном случае по физическим характеристикам) а именно: по размерам частиц, конфигурации, цвету, структуре. Преимущественно преобладают шарообразные частицы, затем остроугольные и нитеобразные, а также агрегированные, состоящие из нескольких зерен.

Показатели радиоактивности, полученные методом гамма-спектрального анализа для золы ТЭЦ ЗСМК приведены в таблице 1.

По требованиям санитарных норм ОСП 72/87, действующих в России, (в настоящее время с 1 января 1995 года введен в действие ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение эффективной активности естественных радионуклидов») содержание радионуклидов в золах и шлаках, применяемых в строительстве жилья, не должно превышать 370 Бк/кг. Как видно из таблицы 1 зола ТЭЦ ЗСМК удовлетворяет этим требованиям с резервом в 1,5 раза ($150 < 370$ Бк/кг).

Химический состав золы ТЭЦ ЗСМК приведены в таблице 2. Качественные характеристики золы приведены в таблице 3. Дифрактограмма и дериватограмма золы ТЭЦ ЗСМК представлены на рисунках 1 и 2.

Как видно из данных таблиц 2 и 3 зола является низкокальциевой, кислой (содержание оксида кальция 6,04% с крайне незначительным количеством свободного). Основными оксидами являются оксид кремния (58,72%) и алюминия (25,48%). Преимуществом этой золы является незначительное содержание в ней сернистых соединений в пересчете на SO₃ (0,62%). По данным таблицы 3 зола ТЭЦ ЗСМК относится к группе ультракислых зол.

При тепловой обработке процессы твердения протекают более интенсивно, так как в этих условиях становятся активными и свободные окислы. Так, SiO₂, связываясь с CaO и высокоосновными силикатами, образует низкоосновные гидросиликаты кальция. Как известно, низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH и тоберморита – C₄S₅H₅ характеризуется высокой прочностью.

Таблица 1 – Гамма-спектральный анализ золы ТЭЦ ЗСМК

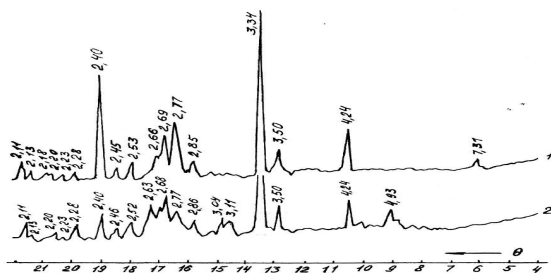
Наименование образца	Удельные активности, Бк/кг			Эффективная удельная активность
	Th-228	Ra-226	R-40	
Зола сухого отбора ТЭЦ ЗСМК	24	26	100	150

Таблица 2 - Химический состав золы ТЭЦ ЗСМК

Состав, %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃	п.п.п
58,72	25,48	6,04	5,62	-	1,88	2,19	0,62	3,15

Таблица 3 – Характеристики определяющие качество золы ТЭЦ ЗСМК

Наименование характеристики					
Коэффициент качества, <i>K</i>	Модуль основности, <i>M_o</i>	Модуль активности, <i>M_a</i>	Силикатный модуль, <i>n</i>	Модуль кислотности, <i>M_k</i>	Коэффициент основности
0,57	0,094	0,434	1,89	10,63	-0,134



1 – исходная проба; 2 – гидратированная

Рисунок 1 - Дифрактограмма золы ТЭЦ

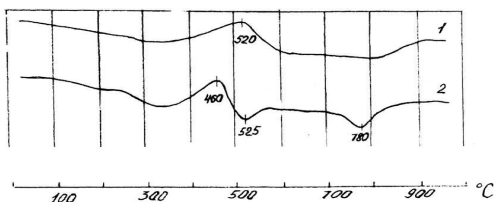


Рисунок 2 – Дериватограмма золы ТЭЦ ЗСМК

Рентгенофазовое и термографическое изучение зол ТЭЦ показало, что основными составляющими фазового состава являются стекловидное вещество и кристаллические фазы, представленные кварцем, полевым шпатом, кальцитом и в меньшем количестве магнетитом, гематитом, корундом и другими минералами. Минералогический состав золы представлен в таблице 4.

Таблица 4 -Минералогический состав золы

Содержание минералов, %				
Кварц	Полевой шпат	Кальцит	Оксиды железа	Стеклофаза
10	10	3	7	70

Преимуществом золы по сравнению с кварцевым песком является то, что она не требует дополнительного помола, т.к. ее удельная поверхность 2300-2500 г/см², и она удовлетворяет требуемой удельной поверхности золы для приготовления ячеистого золобетона. Физические характеристики золы представлены в таблице 5.

Зола характеризуется высокой водопотребностью, однако зола ТЭЦ ЗСМК обладает наиболее низкой водопотребностью по сравнению с другими золами Кузбасса (например, водопотребность золы сухого отбора Томь-Усинской ГРЭС составляет 44,4%).

Таблица 5 – Физико-механические характеристики золы ТЭЦ ЗСМК

Удельная поверхность, см ² /г	Плотность, кг/м ³		Водопотребность, %
	истинная	насыпная	
2300-2500	2200	700-720	40-41

На сегодняшний день наиболее распространены три технологии: литьевая, вибрационная и резательная.

При литьевой технологии вяжущее, песчаный шлам и воду дозируют и подают в газобетоносмеситель, перемешивают в течении 4-5 мин; полученную смесь добавляют водную суспензию алюминиевой пудры и после следующего перемешивания теста газобетонную смесь заливают в металлические формы на определенную высоту. Избыток смеси («горбушку») срезают проволочными струнами.

Вибрационная технология заключается в том, что во время перемешивания в смесителе и вспучивания в форме смесь подвергают вибрации, под действием которых связи между частицами ослабевают и лишний воздух выходит наружу. После прекращения вибрирования газобетонная смесь быстро приобретает структурную прочность, позволяющую разрезать изделие на блоки.

Резательная технология предусматривает формование вначале большого массива (объемом до 12 м³). После того как бетон наберет структурную прочность, массив разрезают в горизонтальном и вертикальном направлениях на прямоугольные элементы, а затем подвергают тепловой обработке.

Но при всех вышеуказанных технологиях образуется «горбушка», которую необходимо срезать и удалять. Ко всему прочему может возникнуть нестабильность вспучивания, на которую оказывают влияние такие трудно учитываемые факторы как атмосферное давление, температура окружающей среды и т.д.

Этой проблемы можно избежать, если газобетонные изделия формировать в замкнутом пространстве. Такой способ формовки был предложен еще в 1959 г А. Черновым и в дальнейшем получил название автофреттаж. Было установлено, что после вспучивания через зазоры ме-

жду элементами формы из смеси отжимается вода. Это способствует дополнительному повышению прочности.

Суть способа заключается в следующем: газобетонную смесь заливают в форму, которую сразу же закрывают крышкой, крепящейся к форме. Смесь вспучивается и заполняет весь объем формы. В результате развивается внутреннее давление, уплотняющее структуру. К тому же уплотняется поверхностный слой бетона. Изделия, полученные по данной технологии, имеют стабильную плотность, прочность и теплопроводность.

Недостаток способа заключается в дополнительных операциях с крышками: их необходимо чистить, смазывать, устанавливать на форму и крепить к ней, снимать, складировать.

В лабораторных условиях были изготовлены газозолобетонные образцы 70×70×70 мм методом форсированного порообразования. В качестве заполнителя была использована зола-унос ТЭЦ ЗСМК, в качестве вяжущего – ШПЦ М400, в качестве газообразователя – алюминиевая пудра. Образцы подвергались ТВО по режиму (3+7+3) час. Средняя плотность пропаренных образцов составила 800 кг/м³, класс прочности на сжатие достиг В 3,5.

Коэффициент теплопроводности газозолобетона подсчитывался по формуле:

$$\lambda = 0,02559 \left\{ \left[0,81 \cdot \log \frac{d}{0,14} + 0,215(d - 0,14) \right] \sqrt[3]{\frac{0,35}{\gamma_0}} + 5 \cdot \gamma_0^{1,1} \cdot 1,68^{\gamma_0} + 1 \right\}$$

где λ – коэффициент теплопроводности ячеистого материала в сухом состоянии при средней температуре (25±5)°С, Вт/м°С; γ_0 – относительная средняя плотность материала, безразмерная величина; d – средний диаметр ячеек, мм; n – количество открытых ячеек на 1 см² поверхности разреза материала (определяется прямым подсчетом с использованием специального прибора); δ – толщина стенок ячеек в долях от наружного диаметра ячеек (наружный диаметр ячеек принят за единицу);

Расчет показал, что полученные образцы обладают коэффициентом теплопроводности 0,19 Вт/м°С.

Таким образом, применение метода форсированного порообразования для получения газозолобетонных изделий позволяет достигнуть высоких показателей при наименьших затратах труда.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЫСТРОТВЕРДЕЮЩЕГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНОЙ СУСПЕНЗИИ МОКРОГО ПОМОЛА

Рыбакова М.В., аспирант,

Барбаниягрэ В.Д., д-р техн. наук, профессор
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Тищенко А.Н., магистрант,

Саенко Р.Н., магистрант

Национальный исследовательский университет «БелГУ»

Определяющее влияние на формирование структуры цементного камня оказывают гидратация цемента, его схватывание и твердение. Одним из наиболее эффективных способов интенсификации процессов гидратации и твердения цементного камня является совместный помол портландцементного клинкера с водой, что позволяет повысить дисперсность и химическую активность вяжущего [1]. При этом вода является интенсификатором помола и катализатором химических реакций

при взаимодействии клинкера с гипсом, способствует лучшему измельчению зерен цемента [2]. В связи с чем исследование процессов структурообразования цементного камня на основе суспензии мокрого помола представляются весьма актуальными [3].

Прочность цементного камня зависит от прочности компонентов структуры. Увеличение количества и размера пор приводит к снижению прочности материала [4].

Микроскопическими исследованиями, произведенными с помощью ска-

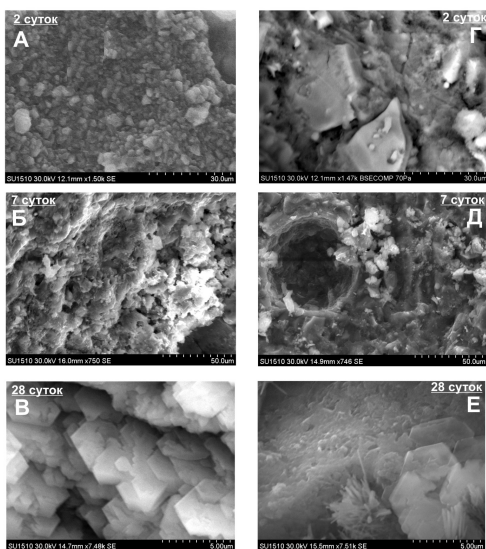


Рис. 1. Структура цементного камня водного твердения на цементах мокрого (А, Б, В) и сухого (Г, Д, Е) помолов

нирующего электронного микроскопа фирмы HITACHI SU 1510 (Япония) установлено, что цементный камень на основе суспензии мокрого помола обладает более плотной, однородной и мелкокристаллической структурой с малым количеством пор во все сроки твердения (рис. 1, А, Б, В). В цементном камне сухого помола образуется более пористая (с диаметром пор до 170 мкм) неоднородная структура (рис. 1, Д). Такая неравномерность в структуре снижает прочность цементного камня в последующем и в бетоне.

Исследования количественного элементного состава суспензии (рис. 2) и структуры цементного камня (рис. 3) водного твердения в возрасте 28 суток в растровом электронном микроскопе показали наличие высокой равномерно распределенной концентрации атомов кальция в цементном камне на основе суспензии мокрого помола. Это подтверждает усиление процессов гидролиза клинкерных фаз и свидетельствует об интенсификации гидратационных процессов при помолке клинкера в воде.

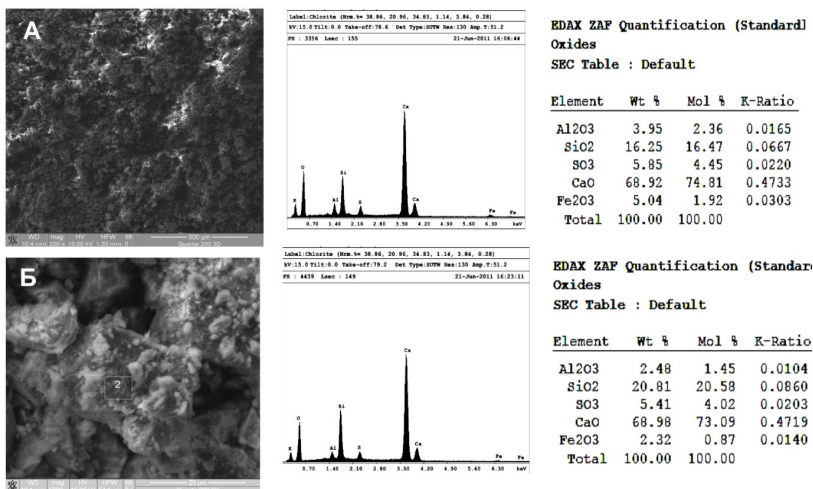


Рис. 2. Элементный анализ цементной суспензии мокрого помола со всей поверхности скола (А, $\times 200$) и в малом участке квадрата 2 (Б, $\times 5000$)

В цементном камне на основе цемента сухого помола наблюдается неоднородность элементного состава: точечный анализ показывает значительный разброс состава (рис. 4), что свидетельствует о неравномерном распределении элементов структуры по всей поверхности.

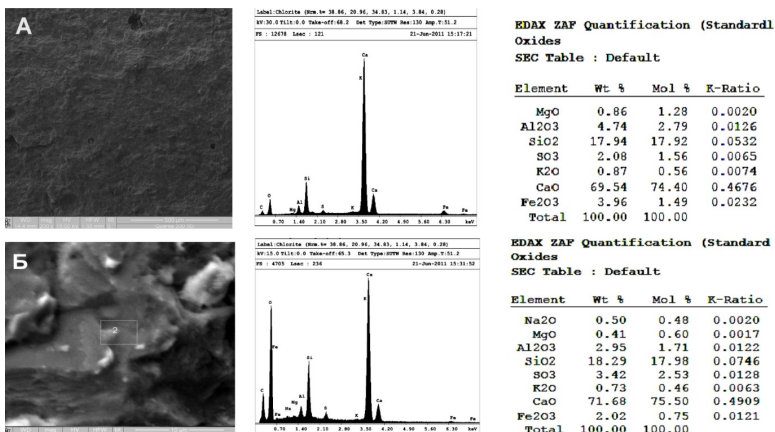


Рис. 3. Элементный анализ цементного камня (на основе суспензии мокрого помола) со всей поверхности скола (А, $\times 200$) и в малом участке квадрата 2 (Б, $\times 10\,000$)

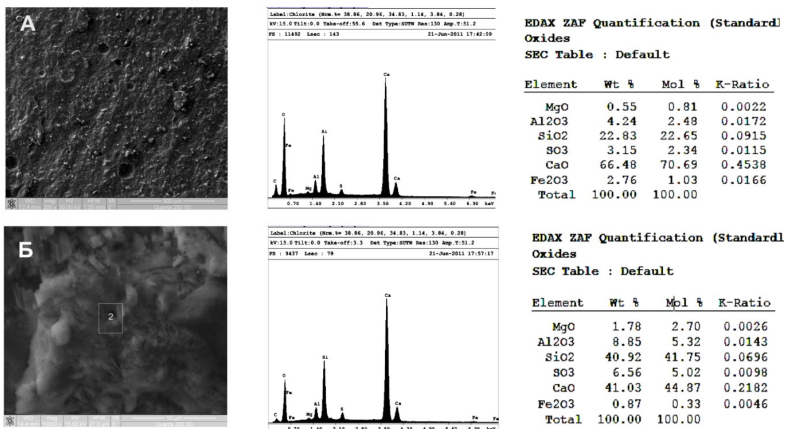


Рис. 4. Элементный анализ цементного камня (на основе цемента сухого помола) со всей поверхности скола (А, $\times 200$) и в малом участке квадрата 2 (Б, $\times 10\,000$)

Таким образом, можно сделать вывод, что в цементном камне на основе цемента сухого лабораторного помола процесс гидратации про-

текает медленнее, а структура отличается наличием пор и неравномерностью распределения оксидных элементов по всей поверхности.

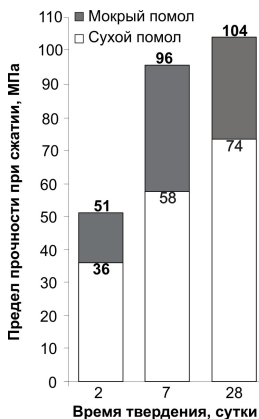


Рис. 5. Активность цементов при различном способе помола

Тогда как в цементном камне на основе цементной суспензии мокрого помола происходит активация частиц дисперсной фазы и повышается реакционная способность, обеспечивается значительный (от 42 % и до 66 %) прирост прочности во все сроки твердения (рис. 5). Обнаруженное рентгеноспектральным микроанализом наличие высокой равномерно распределенной концентрации атомов кальция в цементном камне на основе суспензии мокрого помола, подтверждает усиление процессов гидролиза клинкерных фаз и свидетельствует об интенсификации гидратационных процессов. Очевидно, что в суспензии мокрого помола мелкодисперсная масса быстро гидратируется и обволакивает зерна клинкера, при этом равномерно распределяясь по всей поверхности. Это обеспечивает более однородную и прочную матрицу цементного камня.

Список литературы:

1. Рыбакова, М. В. Интенсификация процессов твердения цементного камня на основе цементной суспензии и суперпластификатора / М. В. Рыбакова, В. Д. Барбанягрэ // Строительные материалы. – 2010 – № 8. – С.55 -57.
2. Сулименко, Л. М. Механохимическая активация вяжущих композиций / Л. М. Сулименко, Н. И. Шалуенко, Л. А. Урханова // Известия вузов. Строительство.– 1995. – №11.– С. 63 – 68.
3. Бердов, Г. И. Активирование цементной суспензии для получения высококачественного бетона / Г. И. Бердов, А. Н. Машкин // Известия вузов. Строительство.– №7(583).–2007.– С. 28 –31.
4. Ларионова, З. М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З. М. Ларионова, Л. В. Никитина, В. Р. Гарашин // – М.: Стройиздат, 1977. – 264 с.

СУБСОЛИДУСНОЕ СТРОЕНИЕ СИСТЕМЫ MgO – SiO₂ – CaO – FeO

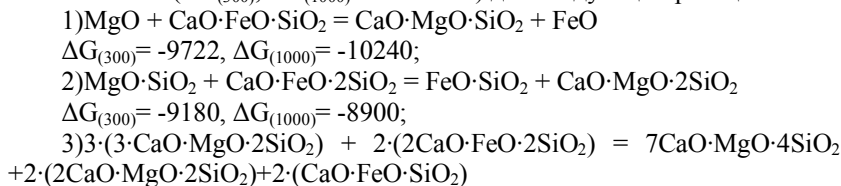
Рыщенко А.С.,
Питак Я.Н., д-р техн. наук, профессор
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

Для описания физико-химических процессов протекающих на контакте огнеупор – шлак при различных температурах службы представляют интерес системы, включающие огнеупорные оксиды и соединения, с одной стороны, и композиции оксидов, входящих в состав металлургических шлаков, с другой стороны, а также оксиды железа. Одной из таких систем, имеющих существенное прикладное значение в технологии тугоплавких неметаллических материалов, является система MgO – SiO₂ – CaO – FeO.

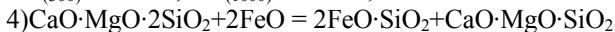
Полное разбиение системы впервые было представлено в монографии А.С. Бережного «Многокомпонентные системы окислов». Для проведения разбиения автором сделан ряд допущений – принято сосуществование следующих пар фаз: CaFeSi₂O₆ – Ca₂MgSi₂O₇, CaFeSiO₄ – Ca₃MgSi₂O₈, FeO – Ca₃MgSi₂O₈, FeO – Ca₂SiO₄, FeO – CaMgSiO₄, FeO – Mg₂SiO₄. В работе также не учтено новое соединение Ca₇Mg(SiO₄)₄ (фаза «Т»), которое было обнаружено позже. При учитывании в системе CaO – MgO – SiO₂ соединения Ca₇Mg(SiO₄)₄, обозначаемого условной фазой “Т”, появляются конноды: 1) MgO – Ca₇Mg(SiO₄)₄; 2) Ca₂SiO₄ – Ca₇Mg(SiO₄)₄; 3) Ca₇Mg(SiO₄)₄ – Ca₃MgSi₂O₈; 4) Ca₇Mg(SiO₄)₄ – Ca₃Si₂O₇; 5) Ca₇Mg(SiO₄)₄ – Ca₂MgSi₂O₇, но исчезают конноды Ca₂SiO₄ – Ca₂MgSi₂O₇, Ca₂SiO₄ – Ca₃MgSi₂O₈.

Целью работы являлось дальнейшее исследование системы с привлечением термодинамического метода анализа для уточнения субсолидусного строения системы.

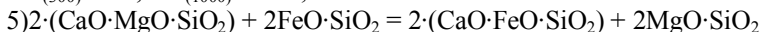
Для выявления пар сосуществующих фаз проведен термодинамический анализ и рассчитано изменение свободной энергии Гиббса при 300К и 1000К ($\Delta G_{(300)}$, $\Delta G_{(1000)}$ в кал/моль) для следующих реакций:



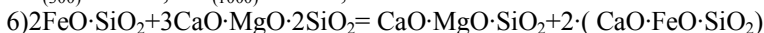
$$\Delta G_{(300)}=331310, \Delta G_{(1000)}=301000;$$



$$\Delta G_{(300)}=114, \Delta G_{(1000)}=2480;$$



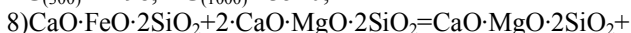
$$\Delta G_{(300)}=12350, \Delta G_{(1000)}=12000;$$



$$\Delta G_{(300)}=3150, \Delta G_{(1000)}=6300;$$

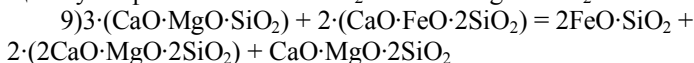


$$\Delta G_{(300)}=-198, \Delta G_{(1000)}=3540;$$



$$\Delta G_{(300)}=-2790, \Delta G_{(1000)}=-200;$$

Для этой реакции $\Delta G=0$ при температуре около 1050К. Ниже этой температуры реакция термодинамически возможна и сосуществующими будут фазы $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, а выше 1050К сосуществуют фазы $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$



$$\Delta G_{(300)}=-2310, \Delta G_{(1000)}=-8400.$$

Таким образом, в системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$ установлено наличие следующих внутренних коннод (попарно сосуществующих фаз): $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{FeO}$; $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{FeO}$; $\text{CaMgSiO}_4 - \text{FeO}$; $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{CaMgSiO}_4$; $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; $\text{FeSiO}_3 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$; $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{CaFeSiO}_4$; $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$; $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$; $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Их характеристика (длина конноды и минимальная температура появления расплава) приведена в табл. 1.

Установлено, что комбинация фаз $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ образует “заполненный контур”, а коннода $\text{CaMgSiO}_4 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ не существует (рис. 1а), а $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{CaFeSiO}_4$ образует “пустой контур”, пронизанный коннодой $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ (рис. 1б).

При установлении строения системы учтены 20 фаз: 4 оксида, составляющих систему, 8 бинарных по числу простых оксидов соединений, 8 тройных соединений. В области субсолидуса система разбивается на 33 элементарных тетраэдра, характеристика которых (данные об объеме V_i и температуре появления расплава T_i) приведена в табл. 2 (приняты условные обозначения: $\text{CaO} - \text{C}$, $\text{MgO} - \text{M}$, $\text{FeO} - \text{F}$, $\text{SiO}_2 - \text{S}$).

Табл. 1

Характеристика внутренних коннод (бинарных сечений) системы
MgO – SiO₂ – CaO – FeO

№	Внутренняя коннода	Ti, К	L, %
1	Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄ – FeO	1536	857,6
2	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ – FeO	1575	839,8
3	CaMgSiO ₄ – FeO	1460	819,2
4	Fe ₂ SiO ₄ – CaMgSiO ₄	1434	591,6
5	Fe ₂ SiO ₄ – CaMgSi ₂ O ₆	1433	577,3
6	Fe ₂ SiO ₄ – Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	1455	596,0
7	FeSiO ₃ – CaMgSi ₂ O ₆	1382	451,8
8	Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄ – Ca ₂ FeSi ₂ O ₇	1048	231,1
9	Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄ – CaFeSiO ₄	1479	340,7
10	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ – Ca ₂ FeSi ₂ O ₇	1048	214,7
11	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ – Ca ₂ FeSi ₂ O ₇	1048	202,0
12	CaMgSi ₂ O ₆ – CaFeSi ₂ O ₆	1234	249,6

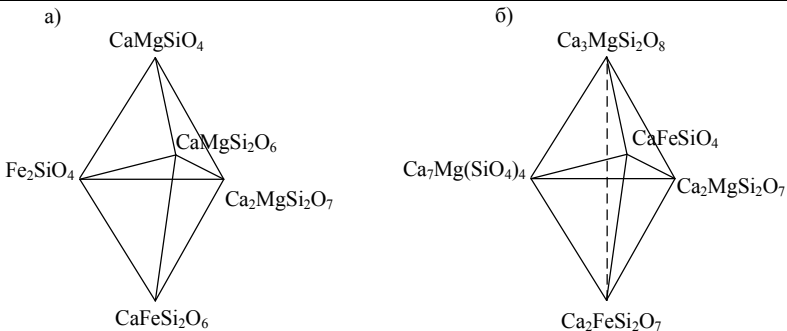


Рис. 1. Разбиение областей системы на элементарные тетраэдры:

- а) область Fe₂SiO₄ – Ca₂MgSi₂O₇ – CaMgSi₂O₆ – CaMgSiO₄ – CaFeSi₂O₆;
 б) область Ca₇Mg(SiO₄)₄ – Ca₂MgSi₂O₇ – CaFeSiO₄ – Ca₃MgSi₂O₈ – Ca₂FeSi₂O₇.

Из данных табл. 2 видно, что минимальная температура появления расплава в системе MgO – SiO₂ – CaO – FeO равна 1031К, а соответствующий состав расположен в элементарном тетраэдре № 31 (F₂S – C₂MS₂ – C₂FS₂ – CFS₂). Максимальная температура, при которой еще сохраняется твердая фаза в системе, равна 3099К (температура плавления MgO), а интервал плавления составляет 2068К.

Табл. 2

Характеристика элементарных тетраэдров системы

№	Элементарные тетраэдры	Объем Vi, %	Ti, К	Степень асим- метрии, К
1	C - M - C ₃ S - F	263,1	1448	3,8
2	C ₃ S - C ₂ S - M - F	85,7	1523	11,7
3	C ₂ S - C ₇ MS ₄ - M - F	29,1	1493	15,5
4	C ₇ MS ₄ - C ₃ MS ₂ - M - F	30,5	1486	14,8
5	C ₃ MS ₂ - CMS - M - F	65,5	1415	6,9
6	CMS - M ₂ S - M - F	153,0	1412	3,0
7	C ₂ S - C ₃ S ₂ - C ₇ MS ₄ - C ₂ FS ₂	1,0	1048	4,4
8	C ₃ S ₂ - C ₇ MS ₄ - C ₂ MS ₂ - C ₂ FS ₂	2,4	1048	3,9
9	C ₃ S ₂ - CS - C ₂ MS ₂ - C ₂ FS ₂	3,5	1046	2,2
10	CS - CMS ₂ - S - CFS ₂	26,0	1205	2,3
11	CMS ₂ - MS - S - FS	56,6	1296	2,3
12	CMS ₂ - MS - M ₂ S - F ₂ S	31,3	1389	3,8
13	C ₂ S - CFS - F - C ₇ MS ₄	6,2	1314	13,7
14	C ₂ S - C ₂ FS ₂ - CFS - C ₇ MS ₄	1,5	1043	5,7
15	CFS ₂ - FS - F ₂ S - CMS ₂	6,8	1161	3,6
16	CFS ₂ - FS - S - CMS ₂	22,9	1165	2,3
17	C ₃ MS ₂ - C ₂ FS ₂ - C ₇ MS ₄ - C ₂ MS ₂	1,1	1048	3,4
18	CMS ₂ - MS - FS - F ₂ S	16,7	1266	3,8
19	CMS - CMS ₂ - M ₂ S - F ₂ S	40,2	1399	4,4
20	CMS - M ₂ S - F ₂ S - F	60,5	1286	2,9
21	CMS - CFS - F ₂ S - F	22,7	1224	2,8
22	CMS - CFS - C ₃ MS ₂ - F	14,0	1292	5,8
23	CMS - CFS - C ₃ MS ₂ - C ₂ MS ₂	3,7	1423	3,7
24	C ₇ MS ₄ - CFS - C ₃ MS ₂ - F	6,5	1314	12,7
25	C ₃ MS ₂ - C ₂ FS ₂ - C ₇ MS ₄ - CFS	1,5	1043	5,1
26	CFS ₂ - CS - C ₂ MS ₂ - C ₂ FS ₂	4,1	1033	2,2
27	CFS ₂ - CS - C ₂ MS ₂ - CMS ₂	5,7	1222	2,1
28	F ₂ S - C ₂ MS ₂ - C ₂ FS ₂ - CFS	3,1	1039	4,7
29	F ₂ S - C ₂ MS ₂ - CMS - CFS	6,0	1327	6,3
30	F ₂ S - C ₂ MS ₂ - CMS - CMS ₂	10,4	1393	6,3
31	F ₂ S - C ₂ MS ₂ - C ₂ FS ₂ - CFS ₂	7,0	1031	4,8
32	F ₂ S - C ₂ MS ₂ - CMS ₂ - CFS ₂	9,8	1206	4,3
33	C ₃ MS ₂ - C ₂ FS ₂ - C ₂ MS ₂ - CFS	1,9	1043	3,6
	Суммарный объем	1000.0	—	—

Наиболее технологичными, учитывая объем элементарного тетраэдра и степень асимметрии, являются композиции тетраэдров C - M - C₃S - F (Vi = 263,1%), CMS - M₂S - M - F (Vi = 153,0%), C₃S - C₂S - M - F (Vi = 85,7%), C₃MS₂ - CMS - M - F (Vi = 65,5%). Определены геометро-топологические характеристики фаз системы (табл.3).

Табл. 3

Геометро-топологическая характеристика фаз системы
MgO – SiO₂ – CaO – FeO

№	Фаза	В скольких тетраэдрах присутствует	Со сколькими фазами сосуществует	Объем существования, $\sum V_i$, %	Вероятность существования, ω
1	CaO	1	3	263,1	0,0658
2	MgO	6	8	626,9	0,1567
3	FeO	11	10	736,9	0,1842
4	SiO ₂	3	5	105,6	0,0264
5	Ca ₃ SiO ₅	2	4	348,8	0,0872
6	Ca ₂ SiO ₄	5	7	123,4	0,0308
7	Ca ₃ Si ₂ O ₇	3	5	6,9	0,0017
8	CaSiO ₃	4	6	39,4	0,0098
9	Mg ₂ SiO ₄	4	6	285,1	0,0713
10	MgSiO ₃	3	5	104,6	0,0262
11	Fe ₂ SiO ₄	11	10	214,3	0,0536
12	FeSiO ₃	4	5	103,0	0,0257
13	Ca ₇ MgSi ₄ O ₁₆	9	8	79,7	0,0199
14	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	8	7	124,7	0,0312
15	CaMgSiO ₄	9	8	376,0	0,0940
16	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	12	10	58,6	0,0147
17	CaMgSi ₂ O ₆	10	9	226,4	0,0566
18	Ca ₂ FeSi ₂ O ₇	10	9	27,0	0,0068
19	CaFeSiO ₄	10	8	67,1	0,0168
20	CaFeSi ₂ O ₆	7	7	82,3	0,0206
	Суммарный объем	—	—	4000,0	1,000
	Максимум	12	10	736,9	0,1842
	Минимум	1	3	6,9	0,0017

Из табл. 3 следует, что с наибольшим количеством фаз сосуществуют фазы: FeO, Fe₂SiO₄, Ca₂MgSi₂O₇, CaMgSi₂O₆, Ca₂FeSi₂O₇, MgO. Фаза FeO присутствует в 10 элементарных тетраэдрах и имеет максимальный объем существования – 736,9 %. Значительные объемы существования в этой системе имеют фазы: MgO (626,9), CaMgSiO₄ (376,0), Ca₃SiO₅ (348,8), Mg₂SiO₄ (285,1).

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВОГО ФАРФОРА

**Рыщенко М.И., д-р техн. наук, профессор,
Федоренко Е.Ю., канд. техн. наук, доцент,**

**Дайнеко Е.Б.,
Чиркина М.А.**

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»*

В условиях рыночной экономики для каждого производителя исключительно важен выпуск конкурентоспособной продукции с высоким уровнем технико-эксплуатационных характеристик и потребительских свойств. В связи с этим в странах СНГ и во всем мире сегодня актуальной является реализация в промышленности принципов ресурсосбережения, в т.ч. использование резервов энергосбережения и разработки новых энергосберегающих технологий. Снижение энергетических расходов при изготовлении продовольственных товаров, в том числе фарфоровых изделий – первоочередная задача современности.

Одним из основных направлений снижения энергопотребления в фарфоровом производстве является разработка и внедрение новых масс и глазури со сниженной температурой обжига, позволяющих снизить удельный расход топлива, повысить продуктивность тепловых агрегатов и сократить расходы связанные с износом огнеприпаса.

В производстве фарфоровых изделий бытового назначения значительную долю расходов составляют расходы на обжиг изделий. Известно, что снижение температуры обжига возможно при введении в массу небольших добавок, позволяющих интенсифицировать спекание и направленно воздействовать на процессы фазообразования фарфора [1].

Целью настоящих исследований стало создание композиций масс для получения фарфоровых изделий с температурой обжига до 1200 °С с использованием отечественного кварц-полевошпатового сырья и изучение действия минерализующих добавок на формирование фазового состава полученных материалов.

В ходе исследований были изучены радиационные свойства пегматитов Лозоватского месторождения и маложелезистых гранитов Анадольского месторождения, которые показали, что данные материалы относятся к 1 классу радиационной безопасности ($C_{эф} < 350 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$), что позволяет использовать их при изготовлении бытового фарфора. Определены химический состав пегматитового и гранитного сырья, а также

продукта обогащения лозоватских пегматитов (табл.1). Осуществлена прогнозная оценка флюсующей способности данных материалов с применением разработанной ранее методики, основанной на физико-химических исследованиях в системах породообразующих оксидов [2].

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Компоненты	Химический состав, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п.
Гранит Анадольский	72,22	15,89	0,87	–	0,81	0,12	4,51	3,7	1,88
Пегматит Лозоватский	75,92	13,25	1,11	0,04	0,65	0,19	4,73	3,61	0,38
ПШМ Лозоватский	67,99	18,13	0,1	0,04	0,64	0,21	8,26	3,95	0,52

Установлено, что наиболее эффективными плавнями для низкотемпературного обжига являются ПШМ Лозоватский и гранит Анадольский которые уже при 1150 °С образуют значительное количество расплава (более 95 %) с относительно невысокой вязкостью (3,424÷4,832 Па·с), поверхностным натяжением в пределах (0,275÷0,286 Н/м) и активностью (0,103÷0,155 отн.ед.), что свидетельствует о перспективности их использования в качестве флюсующей составляющей масс низкотемпературного фарфора.

На основе полученных данных с использованием симплекс-решетчатого планирования разработаны фарфоровые массы, содержащий в качестве глинистых материалов глину Веско-Экстра и каолин Положский, флюсующих – лозоватский ПШМ и анадольский гранит, отошающих – кварцевый песок Новоселовского месторождения и технический глинозем, модифицирующих добавок – синтетический сырьевой материал (ССМ), представляющий собой сосажденную смесь CaCO₃ и Mg(OH)₂. Составы предложенных масс находятся в следующих областях концентрации сырьевых компонентов, масс. %:

- гранитсодержащие массы: глинистые – 37,12÷40,36, флюсующие 50,44÷57,88, модифицирующие 0÷4,2, глинозем – 5;
- пегматитсодержащие массы: глинистые – 42,96÷43,7, ПШМ 27,98÷29,63, модифицирующие – 7,41÷8,32, глинозем – 5, песок – 15.

В результате сравнительного анализа свойств продуктов обжига установлены составы масс, обеспечивающих при температуре обжига 1150 °С получение изделий с максимальной степенью спекания (водопоглощение 0,12÷0,15 %), белизной (70÷72 % по коэффициенту отражения) и просвечиваемостью (30÷32 %). Недостатком полученных материалов является невысокая прочность на изгиб (22÷24 МПа), что объяс-

няется недостаточно полным формированием муллитовой фазы в условиях низкотемпературной обработки. Поэтому в дальнейшем рассматривалась возможность интенсификации муллитообразования за счет введения минерализующих добавок.

В технологии керамических материалов накоплен значительный научный и практический опыт интенсификации муллитообразования путем применения минерализующих добавок, который свидетельствует об эффективности этого технологического решения [3]. При его использовании в технологии низкотемпературного фарфора следует учитывать высокие требования к белизне и тот факт, что условия низкотемпературного обжига фарфора значительно ограничивают практический выбор минерализатора.

При изучении влияния минерализаторов на процессы фазообразования низкотемпературного фарфора были использованы следующие оксиды: CoO , CuO , SnO_2 и Cr_2O_3 . Проведенный анализ показал, что эти соединения имеют определенные существенные отличия их геометрических и энергетических характеристик, что позволило в дальнейшем установить особенности влияния выбранных минерализаторов на образование основных кристаллических фаз продуктов обжига опытных масс. Количество минерализаторов варьировалось в пределах $0,1\text{--}0,3$ масс. %.

После обжига с использованием РФА исследовали фазовый состав образцов. В составе продуктов обжига всех образцов идентифицированы муллит, корунд, стеклофаза и остатки нерасплавившихся при обжиге полевых шпатов и кварца. При использовании в качестве минерализаторов оксида меди и олова в фазовом составе продуктов обжига масс появляется также кордиерит и магниева шпинель. Количественное определение содержания кристаллических фаз (муллита, корунда, кварца) проводили с использованием предварительно полученных градуировочных графиков по методу внутреннего стандарта [4]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Количественный фазовый состав низкотемпературного фарфора

Вид минерализатора	Содержание кристаллических фаз, %			Сопутствующие фазы
	$\alpha\text{-SiO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	
CuO	18,6	3,38	16,88	полевые шпаты, магниева шпинель, кордиерит
CoO	21,6	4,98	18,92	полевые шпаты
SnO_2	23,59	3,91	18,41	полевые шпаты, кордиерит
Cr_2O_3	22,16	3,65	13,82	полевые шпаты
* содержание минерализатора в массах составляло 0,3 %				

С целью определения оптимального количества минерализующей добавки при проведении исследований был реализован полный факторный эксперимент второго порядка, в котором в качестве переменных факторов служили концентрация модифицирующей добавки (CCM) ($2\div 6\%$) и одной из минерализующих добавок ($0,1\div 0,3\%$). В качестве откликов были выбраны свойства фарфора, обуславливающие его качественные характеристики: водопоглощение ($W, \%$) и количество кристаллической фазы в составе образцов ($Q, \%$). Графическая интерпретация полученных результатов зависимости содержания кристаллических фаз для образцов, содержащих CuO и SnO_2 , представлена на рис.1.

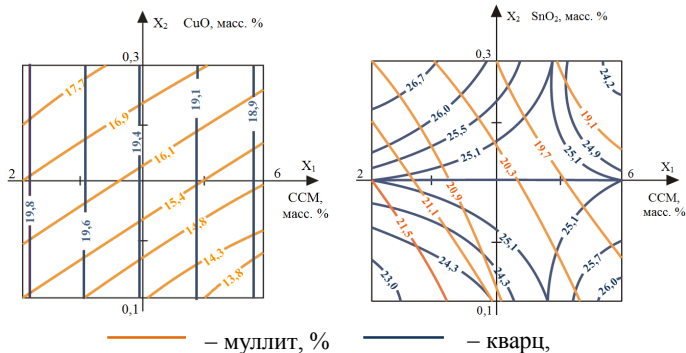


Рисунок 1 – Графическая интерпретация ПФЭ для образцов низкотемпературного фарфора, содержащих в качестве минерализатора CuO и SnO_2

Особенности морфологии полученных материалов изучали с использованием ИК-спектроскопии. Наличие муллита в образцах подтверждается присутствием на спектрах полосы с максимумом при $878\div 915\text{ см}^{-1}$, свидетельствующем о существовании ионов алюминия в шестерной координации. На присутствие кордиеритовой фазы указывают полосы с максимумами 770 см^{-1} и 695 см^{-1} , которые принадлежат алюмоокислородным кольцам $[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ в структуре кордиерита.

Проведенными исследованиями установлено, что наиболее эффективными минерализующей добавкой являются оксиды меди, олова и кобальта. Однако использование последнего нецелесообразно, поскольку при указанной концентрации материал окрашивается в голубой цвет, что существенно снижает показатели белизны фарфорового черепка. Образование кордиеритовой фазы при использовании SnO_2 , а также кордиерита и магниевой шпинели при введении CuO является положительным технологическим факто-

ром, поскольку указанные фазы способствуют повышению показателей термостойкости и прочности полученных материалов.

Анализ полученных данных позволил разработать композиции низкотемпературного фарфора с использованием в качестве флюсующего компонента масс лозоватского ПШМ. Полученные материалы, обожженные при температуре 1150 °С, характеризуются комплексом высоких эксплуатационных и эстетических свойств, определяющих качество фарфоровых изделий: водопоглощение 0,1÷0,3 %, белизна 70÷75 % (по коэффициенту отражения), просвечиваемость образца толщиной 3 мм – 31÷34 %, предел прочности на изгиб 50÷55 МПа. Наблюдаемое повышение прочности и белизны объясняется полученных материалов их дисперсным упрочнением новообразованиями муллита (до 18÷20 %) с размером кристаллов от 0,02×4,0 мкм до 0,3×5,0 мкм, образующих путанно-волоконистую структуру и обеспечивающих самоармирование стеклофазы. В свою очередь наличие кордиеритовой фазы способствует повышению термостойкости изделий.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны составы масс с использованием отечественного кварц-полевошпатового сырья определены технологические параметры получения фарфора при температуре термообработки 1150 °С. Установлены особенности формирования низкотемпературного фарфора, заключающиеся в спекании материала с участием модифицированного полевошпатового расплава и интенсивного образования муллитовой и кордиеритовой фаз в присутствии минерализаторов (SnO_2 , CuO), наличие которых обуславливает изменение координационного состояния ионов алюминия с преимущественно тетраэдрического на октаэдрическое.

Внедрение предложенной энергосберегающей технологии хозяйственно-бытового фарфора позволит значительно снизить энергоемкость производства, сократить цикл обжига, что предоставит отечественным производителям немало преимуществ.

Список литературы:

1. *Масленникова, Г. Н.* Физико-химические процессы образования структуры фарфора / Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов // Институт химии силикатов им. Гребенщикова. – Л.: Наука, 1989. – 304 с.
2. *Федоренко, О. Ю.* Щодо експрес-оцінки технологічних властивостей кварц-польовошпатових матеріалів в керамічному виробництві / Федоренко О.Ю., Чиркіна М.А., Фірсов К.М. // Будівельні матеріали, виробі та санітарна техніка, 2009. – №1 (31), стор. 48–52.

3. *Смченко І.В.* Особливості покращення властивостей керамічних виробів шляхом інтенсифікації процесів їх спікання: Монографія. – Львів: видавництво Львівської комерційної академії, 2006. – 244 с.
4. *Зевин, Л. С.* Количественный рентгенографический фазовый анализ / Л. С.Зевин, Л. Л. Завялова // – М.: Недра, 1974.– 184 с.

ПОРИСТЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Саввова О.В., канд. техн. наук, научн. сотрудник,
Бабич Е.В., аспирант,
Яловая Ю.Ю., магистрант**

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»*

Наличие пористости является необходимым условием применения материала в качестве биоактивного имплантата с целью прорастания волокон коллагена и кровеносных сосудов. Наиболее удобными для прорастания костных клеток и кровеносных сосудов считаются имплантаты с развитой пористой структурой, уровнем открытой пористости не меньше 50 % и размером пор больше 100 мкм [1,2]. Пористость, наряду с повышением биосовместимости материала за счет повышения его резорбции лимитирует механическую стабильность материала и выступает в роли амортизатора нагрузок.

На сегодняшний день пористые стеклокристаллические материалы на основе кальцийсиликофосфатных стекол широко используются в качестве имплантатов в костном протезировании. Интерес к данным материалам, который резко возрос за последние годы, объясняется высокими физико-техническими показателями конструкционной стеклокерамики, ее биологической совместимостью и эффективностью промышленных способов их получения в отрасли зубного протезирования, а также в травматологии. Новые подходы к синтезу пористых ситаллов связаны с современными тенденциями получения биоматериалов подобных к костной структуре. Такие остеокондуктивные материалы характеризуются совершенной биологической совместимостью с живыми тканями организма. Так, в РХТУ им. Менделеева с использованием метода спекания узкофракционных порошков синтезирован пористый стеклокристаллический материал КФ в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ с молярным соотношением $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,1$ [1]. Максимальная открытая пористость 22 – 24 % характерна для образцов, спеченных из средних фракций порошков стекла с размером зерен 200 – 315 мкм.

В Белорусском государственном технологическом университете получены пористые ситалловые биоимплантаты на основе системы $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{F}$ с использованием в качестве формирующего элемента ячеистого полимера [3]. В результате термообработки были получены образцы белого цвета с пористостью 50 – 70 % и сред-

ним размером пор 300 – 700 мкм в зависимости от используемого вида ячеистого полимера. В основном поры каналоподобные и имеют округлую форму, что является благоприятным условием для активного проникновения в них костных и соединительных тканей живого организма.

Целью данной работы явилось получение пористого биосовместимого стеклокерамического материала на основе стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{RO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ с размером пор 300 – 700 мкм и пористостью 30 – 40 % и высокой резорбирующей способностью.

Водопоглощение $W, \%$ и пористость $P_{\text{действ.}}$ исследуемых образцов определяли с использованием установки для пропитки образцов жидкостью в вакууме и весы для гидростатического взвешивания. Характер пористости и размер пор определяли с использованием растрового электронного микроскопа РЕММА101. Наличие кристаллической фазы было установлено с помощью рентгенофазового анализа, который проводили на установке «ДРОН-3». Растворимость исследуемых материалов определяли по потерям массы ($P_{\text{общ.}}, \%$) после выдержки в физиологическом растворе (ФР), дистиллированной воде (ДВ) и 10 % растворе альбумина (А) в течении 30 суток.

С целью синтеза пористых стеклокристаллических материалов была выбрана система $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{RO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$, где $\text{RO}_2 - \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2; \text{R}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием SiO_2 от 45 до 55 мол. %, P_2O_5 от 5 до 10 мол. %; CaO от 15 до 25 мол. %, содержание $\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ составляло от 0 до 5 мол. % для каждого. В исследуемых стеклах содержание и соотношение CaO и P_2O_5 колебалось соответственно от 25 до 30 мол. % и от 1,5 до 5,0. В системе было синтезировано 12 составов модельных стекол (БС) и изучена их кристаллизационная способность. Все исследуемые стекла были сварены в одинаковых условиях при 1450 – 1550 °С в корундовых тиглях с последующим охлаждением на металлическом листе.

Для получения пористых стеклокристаллических материалов ПБС на основе исследуемых стекол был выбран метод спекания в присутствии газообразователя. В качестве газообразователя был выбран мел, который был введен в количестве 5 – 10 мас. % на 100 мас. % стекла. Исследуемые кальцийсиликофосфатные стекла с размером фракции ≈ 60 мкм спекали в интервале температур 960 – 1180 °С в зависимости от состава.

При разработке биосовместимых стеклокристаллических материалов важным является изучение кристаллизационной способности исходных стекол. В зависимости от вида и содержания кристаллической

фазы после варки исследуемые стекла (БС) были разделены на три группы.

По данным РФА в стеклах БС-2, БС-3, БС-4 первой группы наблюдается значительное количество кристаллических фаз кварца и кристобалита после варки. Для стекла БС-1 данной группы характерна интенсивная кристаллизация ГАП. Стекла 2-й группы БС-5, БС-6, БС-7 и БС-12 характеризуются после варки содержанием кристаллических фаз $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$, ZrTiO_4 и TiO_2 различной интенсивности. Стекла 3-й группы БС-8, БС-10 и БС-11 отличаются интенсивной кристаллизацией $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ после варки.

Для получения пористых материалов в качестве исходных были выбраны стекла БС-2, БС-4, БС-5, БС-6, БС-10, БС-11 с различной кристаллизационной способностью.

Следует отметить, что для обеспечения необходимого характера пористости при получении биоактивных пористых материалов важным является обеспечение кристаллизации фосфатов кальция в исходных стеклах после варки, поскольку их выделение в процессе термообработки после порообразования может привести к запаиванию имеющихся пор и уплотнению спеченных материалов. Однако, необходимо учитывать, что высокое содержание кристаллической фазы после варки скажется на повышении вязкости и, как результат, уменьшении количества и размера пор в спеченном материале.

По результатам исследования водопоглощения и пористости спеченных образцов стеклокристаллических материалов было установлено, что пористость находится в пределах от 23,77 до 46,88 %, водопоглощение – от 6,17 до 19,82 % (рис. 1.).

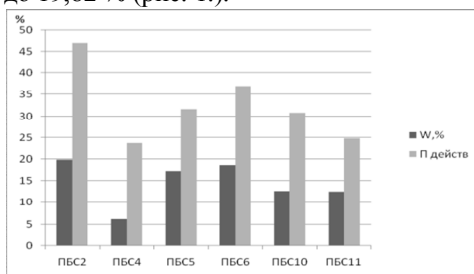


Рис. 1. – Пористость и водопоглощение пористых стеклокристаллических материалов

Наивысшими показателями $W, \%$ и $\Pi_{\text{действ.}}$ характеризуются материалы ПБС-2, ПБС-6 на основе инвертных стекол БС-2, БС-6, что объясняется кристаллизацией фосфатов кальция в данных стеклах при термообработке до начала порообразования. На микрофотографиях материала ПБС-2 наблюдается развитая пористая структура с размером пор 50 – 200 мкм (рис. 2. а). Повышение содержания фосфатов кальция в материалах ПБС-10, ПБС-11 после варки приводит к некоторому снижению показателей $W, \%$ и $\Pi_{\text{действ.}}$ в исследуемых материалах после термообработки и увеличению размера пор до 300 мкм (рис. 2, в). Снижение показателя $\Pi_{\text{действ.}}$ для ПБС-5 связано с интенсивной кристаллизацией цирконийсодержащих соединений при термообработке в процессе порообразования (рис. 2,б).

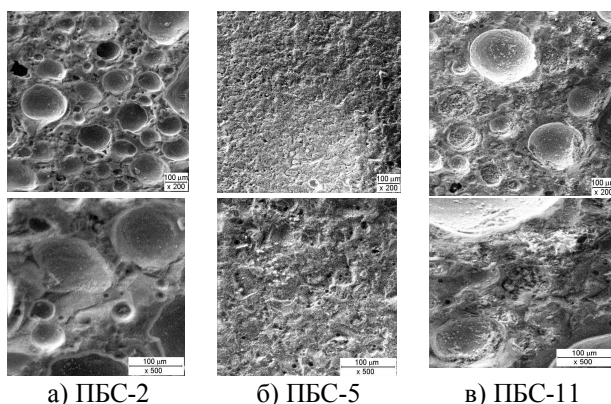


Рис. 2. – Микроструктура ПБС по данным РЭМ

Для определения влияния характера пористости на растворимость исследуемых материалов была проведена сравнительная оценка БС и ПБС. Растворимость БС находится в пределах от 0,05 до 0,88 % и зависит от степени связанности кремнекислородного каркаса f_{Si} и кристаллизационной способности стекол (табл.1).

Для ПБС растворимость возрастает с увеличением пористости. Так, пористые материалы ПБС-2 и ПБС-6 с высокими $W, \%$ и $\Pi_{\text{действ.}}$ характеризуются значительной растворимостью во всех исследуемых растворах в пределах 0,2 % – 0,66 %. Снижение пористости материалов на основе ПБС-4 и ПБС-5 сказывается на уменьшении их растворимости. Пористые материалы ПБС-10 и ПБС-11 характеризуются потерями мас-

сы от 0,78 до 0,9 %, что свидетельствует об увеличении их резорбции в сравнении с исследуемыми материалами БС-10 и БС-11.

Таблица 1. – Потери массы БС и ПБС после выдержки в различных средах

Исследуемые материалы БС	П _{общ.} %			Исследуемые материалы ПБС	П _{общ.} %		
	А	ФР	ДВ		А	ФР	ДВ
БС-2	0,66	0,05	0,2	ПБС-2	1,25	0,9	0,85
БС-4	0,06	0,05	0,05	ПБС-4	0,07	0,09	0,082
БС-5	0,05	0,05	0,06	ПБС-5	0,1	0,1	0,08
БС-6	0,66	0,05	0,23	ПБС-6	1,2	0,8	1,0
БС-10	0,2	0,07	0,13	ПБС-10	0,9	0,9	0,81
БС-11	0,23	0,05	0,11	ПБС-11	0,84	0,78	0,79

По результатам проведенных исследований была установлена перспективность применения метода спекания в присутствии газообразователя при получении пористых имплантатов для костного эндопротезирования. Наличие развитой пористой структуры, пористости в пределах 20 – 30 % и открытых канальных пор размером от 50 до 300 мкм позволит повысить резорбирующую способность и получить биосовместимые стеклокристаллические материалы медицинского назначения.

Список литературы:

1. Бучилин, Н. В. Спеченные стеклокристаллические материалы на основе кальций-фосфатных стёкол [Текст] / Н. В. Бучилин, Е. Е.Строганова // Стекло и керамика. – 2008. – № 8. – С. 8 – 11.
2. Саркисов, П. Д. Пористые материалы на основе стекла [Текст]/ П. Д. Саркисов, Е. Е. Строганова, Н. В. Михайленко, Н. В. Бучилин // Стекло и керамика. – 2008. – №10. – С. 13 – 16.
3. Бобкова, Н. М. Пористые ситалловые биоимплантанты [Текст] / Н. М. Бобкова, Н. И. Заяц, Т. В. Колонтаева, Г. Н.Пуныко, Г. Б. Захаревич // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С.11 – 13.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННОЙ МАСТИКИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО НА РОСТ И ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ И СЕННОЙ БАЦИЛЛЫ

**Сергеев И.Д., студент,
Чернушенко Н.В., студент,
Мокроусова А.В., студент,
Хоружая Н.В., ст. преподаватель**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г.Шухова*

Покрытие железобетонных конструкций гидроизоляцией дает возможность увеличить срок их службы, так как, во-первых, снижает вероятность их разрушения при контакте с окружающей средой, во-вторых, может подавлять рост микроорганизмов, которые также могут разрушать железобетон [1].

Применение материалов не должно нарушать экологического равновесия окружающей среды. Экологическая безопасность в наше время играет важную роль при выборе материалов, особенно в строительстве.

Существует несколько методов определения пригодности гидроизоляционного материала с точки зрения безопасности воздействия на биологические объекты [2]:

- Одориметрические исследования, целью которых является определение наличия, интенсивности и характера запаха воздуха, создаваемого химическими веществами, выделяющимися из изучаемого полимерного стройматериала. При исследовании каждого образца ПСМ к одориметрическим наблюдениям следует привлекать не менее 7 практически здоровых лиц, не имеющих изменений в состоянии органов обоняния.
- Санитарно-химические исследования. Целью санитарно-химических исследований является качественная идентификация и количественное определение в воздушной среде химических веществ, мигрирующих из полимерного материала, для чего пробы воздуха отбираются непосредственно из климатической камеры.
- Токсиколого-гигиенические исследования [3], с помощью которых выявляется возможное неблагоприятное действие на орга-

низм лабораторных животных и биологические модели веществ, выделяющихся из полимерных материалов.

- Санитарно-микробиологическое исследование полимерных материалов, определяющее:
 - сроки выживания на них патогенных и санитарно-показательных микроорганизмов (тест-культур);
 - уровень или степень антибактериальной активности материалов с заданными при их производстве антибактериальными свойствами;
 - степень микробного загрязнения поверхности полимерных материалов в процессе эксплуатации.

Был проведен литературный обзор по теме экологической безопасности гидроизоляционных материалов и исследование влияния приготавливаемого нами комплексного органоминерального вяжущего на микроорганизмы.

Целью проведенных исследований стало выявление возможности влияния составляющих комплексного органоминерального вяжущего и их выделений на экологическое равновесие окружающей среды на примере микроорганизмов природной воды и сенной бациллы [4].

Для этого мастика на основе КОМВ, расплавленная на водяной бане, была нанесена тонким слоем на предметное стекло. После выдержки стекол с вяжущим в сушильном шкафу при 70°C, слой покрытия выровнялся и приобрел блеск. Нанесение на контрольные стекла и стекла с КОМВ каплей природной воды (0,1мл) и суспензии сенной бациллы производилось в стерильных условиях, стекла помещались в чашки Петри. Чашки Петри со стеклами выдерживались сутки в термостате при температуре 30°C.

Методом смыва, микроорганизмы были перенесены в стерильные пробирки с 10 мл стерильной воды. В стерильные чашки Петри из пробирок помещалось по 1мл раствора с микроорганизмами. Они заливались растопленной плотной питательной средой (мясо-пептольный агар). Плавным круговым движением производилось распределение микроорганизмов в питательной среде. Чашки Петри в течение суток выдерживались в термостате при 30°C.

Сравнение количества колоний в посевах смывных жидкостей с контрольных образцов и образцов с КОМВ показало, что число колоний смыва с мастикой составило 160 микр/мл, смыва с контрольных образцов – 190 микр/мл. Таким образом, концентрация микроорганизмов в растворе с КОМВ на 18,75% меньше микроорганизмов в кон-

трольном образце, что ниже пороговой концентрации острого токсического действия.

Посев сенной бациллы уже при визуальной оценке показал, что количество микроорганизмов в обеих пробах одинаков.

В результате эксперимента было выявлено, что приготовленное нами комплексное органоминеральное вяжущее не оказывает токсического действия на микроорганизмы природной воды и сенную бациллу.

Список литературы:

1. *Кисина, А. М.* Полимербитумные кровельные и гидроизоляционные материалы / А. М. Кисина, В. И. Куценко // - Л.: Стройиздат Ленинградское отд-ние, 1983. - 134 с.
2. *Соколов, Ю. В.* Исследование структуры и свойств концентрированных битумных мастик на основе битумов и технического углерода / Ю. В. Соколов, В. Д. Галдина, М. С. Цеханович // Строительные материалы. – 2005
3. Токсикометрия химических соединений и ее использование в гигиенических и экологических исследованиях // Токсикометрия химических веществ, загрязняющих среду / Под редакцией Каспарова А.Л. и Сапоцкого И.В. М., 1986.
4. МУ 2.1.2.1829-04. Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимеросодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенный для применения в строительстве. / Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (Р.С. Гильденскиольд, Г.М. Кузнецова, Л.П. Аксенова, Г.М. Трухина, Н.Н. Мойсеенко); Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России (Я.Г. Двоскин, Т.В. Калинин); Ростовским государственным медицинским университетом Минздрава России (А.Н. Боков); Центром госсанэпиднадзора в Московской области (Э.Б. Коваленко, В.И. Рябова).

ОЦЕНКА ЗРЕЛОСТИ БЕТОНА

**Сопов В.П., канд. техн. наук, доцент,
Белых И.М., аспирант**
*Харьковский национальный университет
строительства и архитектуры*

Одной из основных проблем при бетонировании монолитных массивных конструкций является проблема обеспечения температурной трещиностойкости бетона. Образование температурных трещин связано с наличием температурных градиентов при твердении бетона в конструкции. Чтобы обеспечить высокое качество монолитных сооружений из бетона требуется ежедневная оперативная информация о изменении его температуры в нескольких контрольных точках. СНиП-3.03.01-87 «Несущие и ограждающие конструкции» [1] устанавливает максимально допустимые температуры разогрева бетона, скорости нагрева и остывания различных конструкций в ходе выдерживания, требуемую частоту измерений температуры, температурные градиенты «бетон - наружный воздух».

Наблюдая за изменениями температуры бетона в определенной зоне конструкции можно: довольно точно определять текущую прочность бетона, знать, что бетон не замерз и не перегрелся; контролировать и соблюдать нормируемые для монолитных сооружений температурные параметры скоростей разогрева-остывания бетона; оценивать температурный перепад «воздух - бетон» и соотносить его с допускаемыми нормируемыми значениями при распалубке и снятии укрытий.

Изменение температуры на ранних стадиях твердения играет важную роль в развитии прочности бетона и позволяет косвенным образом оценивать зрелость бетона M [2]. В этом случае температурно-временной фактор рассматривается в качестве индикатора зрелости, оцениваемой по так называемой «температурной истории» бетона. Функция скорости твердения бетона от температуры представляет собой линейную зависимость, величина наклона которой обусловлена внешними (температурно-влажностные условия окружающей среды) и внутренними (состав бетона, вид цемента, наличие химических и минеральных добавок) факторами.

Еще в 1951 г. А.Г.А. Саул [3], обобщив результаты влияния тепловой обработки на свойства бетона, ввел понятие зрелости как произведения времени и температуры твердения. Им было предложено рассчитывать зрелость бетона по отношению к некоторой минимальной тем-

пературе, при которой возможно протекание гидратационных процессов (-10°C). Таким образом, зрелость бетона может быть определена из, так называемой, функции Нурсе-Саула [4]:

$$M = \sum_{0}^{t} (T - T_0) \Delta t, \quad (1)$$

где M – индекс зрелости бетона; T – температура бетона в данный момент времени t ; $T_0 = -10^\circ\text{C}$; Δt – время твердения.

В координатах «температура-время» зрелость бетона представляет собой площадь прямоугольника со сторонами $(T-T_0)$ и Δt (рис.1). Таким образом, два конкретных образца с одинаковым сроком зрелости будут иметь одинаковую прочность, хотя твердели они при различных условиях. Как видно из рис. 1, площади прямоугольников M_1 и M_2 равны, а следовательно, эти два образца имеют равную прочность (рис.1, б), хотя условия твердения (время и температура) различны.

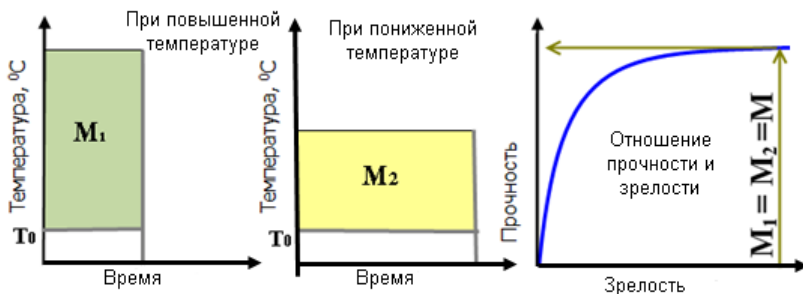


Рис 1. Концепция зрелости бетона

Для практической оценки зрелости бетона необходимо проводить температурный мониторинг твердеющего бетона. Тогда по зависимости $T=f(t)$, используя численные методы, можно определить зрелость бетона в любой момент времени твердения (рис.2) в соответствии с (1).

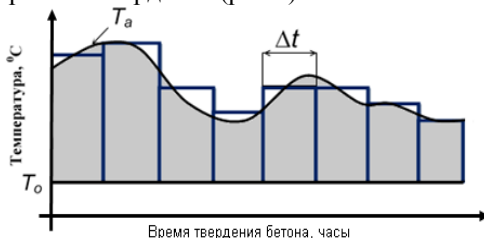


Рис. 2. Изменение температуры при твердении бетона

Функция Нурсе-Саула позволяет в соответствии с концепцией зрелости по данным температурного мониторинга определить время достижения эквивалентной зрелости бетона t_n при нормальной температуре $T_n=25^\circ\text{C}$:

$$L_n = \sum \frac{T-T_0}{T_n-T_0} \Delta t \quad (2)$$

Уравнение (2) может быть преобразовано к

$$t_n = \sum \alpha \Delta t \quad (3)$$

где

$$\alpha = \frac{T-T_0}{T_n-T_0} \quad (4)$$

Коэффициент α , называемый «временным коэффициентом преобразования», имеет простой смысл: он преобразует временной интервал Δt к эквивалентному интервалу твердения при нормальной температуре.

В случае теплового воздействия на твердеющий бетон для оценки зрелости бетона применяют уравнение на основании функции Аррениуса [4-5]:

$$M = \int_0^t k \text{EXP}\left(\frac{-E}{RT_k}\right) dt, \quad (5)$$

где k – постоянный коэффициент; T_k – постоянная температура бетона; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная.

Данное уравнение может учитывать влияние температуры в диапазоне от -10 до $+80$ °C [5]. Величина энергии активации E зависит от температуры и вида цемента, что следует учитывать при проведении расчетов.

Дж. Дж. Вербек и Р.Х. Хельмут [7] представили качественное объяснение так называемого «кроссовер эффекта»(рис.3). Более высокие начальные температуры приводят к пропорциональному увеличению начальной скорости гидратации. Таким образом, на ранних стадиях твердения бетона его прочность при высокой температуре больше, чем у бетона при более низкой температуре, несмотря на то же значение зрелости по (1).

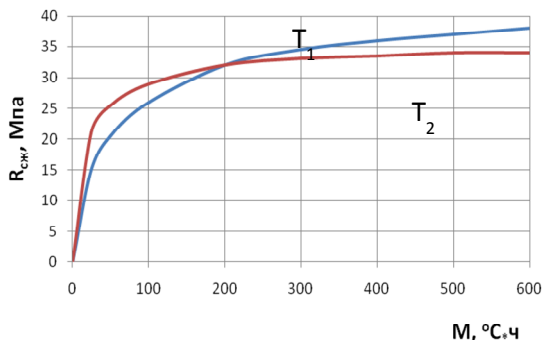


Рис.3. Влияние температуры на ранних стадиях твердения бетона

Для оценки прочности бетона по индексу зрелости разными авторами [8-10] предложен ряд зависимостей.

Экспоненциальная зависимость была предложена А. Никоненом[8] в виде:

$$R_t = R_{28} (1 - e^{-kM}), \quad (6)$$

где R_t – прочность бетона на сжатие через время t ; R_{28} – прочность бетона в возрасте 28 сут; k – постоянный коэффициент, зависящий от вида цемента и водоцементного отношения.

Дж. М. Плойман[9], основываясь на функции Нурсе-Саула, рассчитывает прочность бетона из логарифмической зависимости:

$$R_{сж} = a + b \log M, \quad (7)$$

где a , b – коэффициенты, зависящие от вида цемента и водоцементного соотношения.

Выражение (7) имеет ограничения вызванные тем, что между логарифмом зрелости и прочностью бетона линейная зависимость наблюдается только для промежуточных значений зрелости. Рядом авторов [10-13] была предложена гиперболическая зависимость между прочностью и зрелостью бетона:

$$R_t = \frac{M}{\frac{1}{A} + \frac{M}{R_{28}}} \quad (8)$$

где A – начальный угол наклона зависимости «прочность-зрелость» (рис.4).

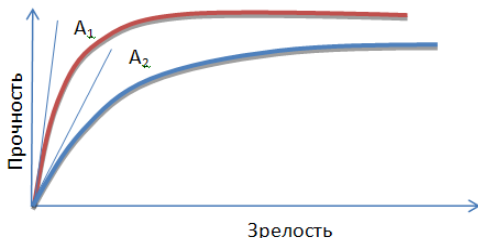


Рис. 4. Изменение наклона зависимости «прочность – зрелость»

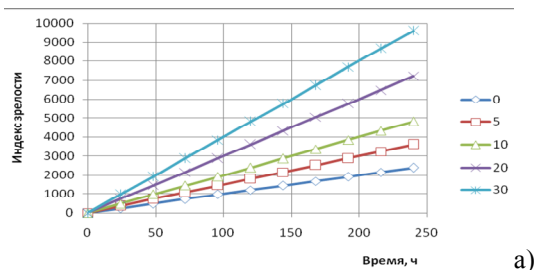
Преимуществом гиперболической функции является то, что при построении графика $1/R_t=f(M)$, полученного по (8), мы получаем линейные зависимости, угол наклона которых тем больше, чем меньше скорость набора прочности.

В качестве примера нами была предпринята попытка оценки зависимости прочности на сжатие бетона класса В30 от его зрелости при твердении при разных температурах. Расчет зрелости осуществляли по функции Нурсе-Саула (1). Прочность бетона определяли на кубах $10 \times 10 \times 10$ см стандартным методом. Результаты представлены на рис.5.

Выводы:

Применение метода оценки зрелости на основе температурного мониторинга твердеющего бетона позволяет:

1. Оценить влияние характера изменения температуры на прочностные свойства бетона.
2. Применение зависимостей (6), (7), (8) позволяет без проведения испытаний на прочность получить достаточно точные значения прочности бетона в любой момент времени твердения, исходя из данных температурного мониторинга.



а)

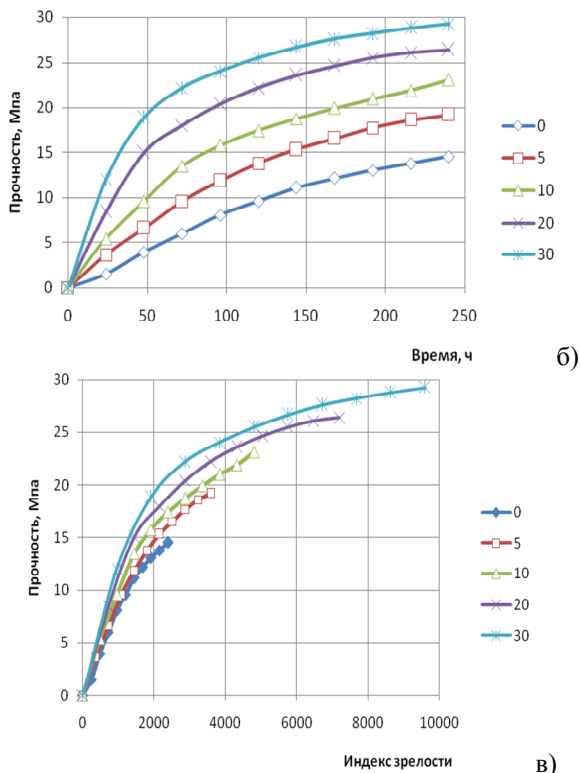


Рис. 5. Пример температурно-прочностного мониторинга твердения бетона

Список литературы:

1. СНиП-3.03.01-87 «Несущие и ограждающие конструкции», М., 1987. – 112 с.
2. Malhotra, V.M., «Maturity Concepts and the Estimation of Concrete Strength - a Review», Department of Energy, Mines and Resources, Mines Branch, Ottawa, IC277, November 1971, 43p.
3. Saul, A.G.A., «Principles Underlying of the Steam Curing of Concrete at Atmospheric Pressure», // Magazine of Concrete Research, Vol. 2, No. 6, March 1951, pp. 127-140.
4. Nurse, R.W., «Steam Curing of Concrete», Magazine of Concrete Research, Vol. 1, No. 2, June 1949, pp. 79-88.
5. McIntosh, J.D., «Electric Curing of Concrete», Magazine of Concrete Research, Vol. 1, No. 1, January 1949, pp. 21-28.

6. Freiesleben-Hansen, P., Pedersen, E.J. «MaleinstrumenttiKontrol of BetonsHaerding», Nordisk Betong, 1977, pp. 21-25.
7. Вербек Г. Дж., Хельмут Р.А. Структура и физические свойства цементного теста. - В кн.: V Международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1973. - с.250-270.
8. Nykanen A. «Hardening of concrete at different temperatures, especially below the freezing point», in Proc. RILEM Symp. on Winter Concreting, Session BII, Copenhagen, Danish Institute for Building Research, Copenhagen, 1956.
9. Plowman J.M. «Maturity and the strength of concrete». // Mag. Concr. Res., 8(22), 13, 1956.
10. Bernhardt, C.J., Hardening of concrete at different temperatures, in Proc. RILEM Symp. on Winter Concreting, Session BII, Copenhagen, Danish Institute for Building Research, Copenhagen, 1956.
11. Goral, M.L., Empirical time-strength relations of concrete, J. Am. Conc. Inst., 53(2), 215, 1956.
12. Prediction of creep, shrinkage, and temperature effects in concrete structures, ACI 209R-92 (Reapproved 1997), Report of Committee 209, Manual of Concrete Practice, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI.
13. Chin, F.K., Relation between strength and maturity of concrete, J. Am. Conc. Inst., 68(3), 196, 1971.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ

Стародубцева О.В., аспирант

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

Основные тенденции современного развития науки и техники предполагают использование керамических материалов с высоким уровнем функциональных свойств.

Глины и каолины основных месторождений РФ характеризуются низким качеством. Существующие в настоящее время методы обогащения сырья не всегда эффективны, в связи с этим возникает необходимость применения гидротермальной стабилизации как способа предварительной обработки сырья для керамической промышленности.

Гидротермальная обработка (наряду с обжигом) может быть одним из эффективных способов воздействия на структуру и свойства глинистого сырья. Именно в этих условиях, когда подвижность структуры максимальна, происходит релаксация напряжений кристаллической решетки.

В данной работе поставлена задача изучения закономерности изменения структуры и свойств каолинов после их гидротермальной стабилизации при давлениях 1,6 МПа.

В качестве сырьевых материалов в данной работе использовались каолины Глуховецкого, Просьяновского, Кыштымского, Журавлинолесского и Новоселицкого месторождений.

Автоклавная обработка (запарка) каолинов проводилась в гидротермальной бомбе при давлении пара 1,6 МПа в течение 2 часов. Ранее проведенными исследованиями с использованием РФА, ДТА, ИКС оценивалась возможность структурно-фазовых изменений в данных каолинах. Установлено, что фазовый состав каолинов в гидротермальных условиях почти не меняется, но имеют место определенные структурные изменения, связанные с возможными процессами упорядочения-разупорядочения внутренней структуры, поверхности частиц, диспергации, взаимодействием примесных компонентов. При этом для всех каолинов индекс кристалличности по Хинкли (Ch) и степень совершенства структуры (R) повышается с ростом давления гидротермальной модификации, что свидетельствует об упорядочении их кристаллической решетки [1-3].

Для определения тепловыделения при смачивании, исходные и модифицированные при 1,6 МПа каолины исследовались на приборе-калориметре. Полученные данные на примере глуховецкого и журавлинологского каолинов представлены на рис.1.

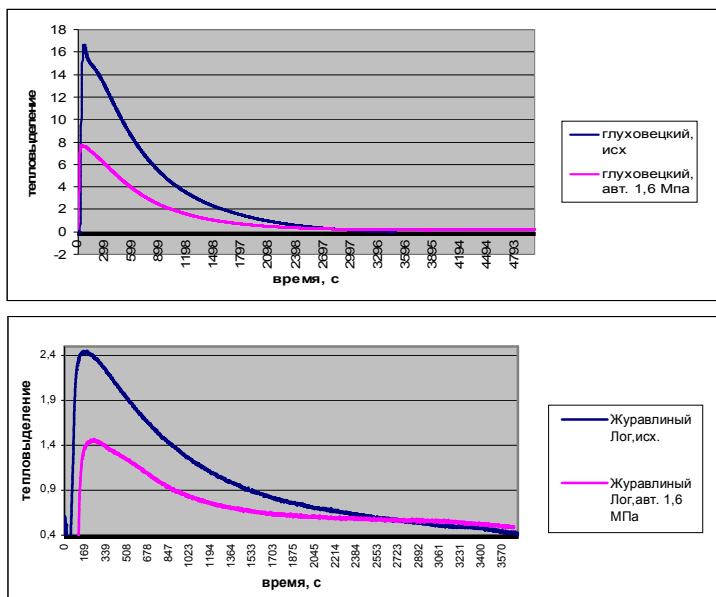


Рис.1. Тепловыделение при смачивании в зависимости от времени изменения для глуховецкого журавлинологского каолинов.

Исходя из данных графиков, можно проанализировать, что тепловыделение модифицированных каолинов меньше аналогичного показателя исходных в 1,5-2 раза, что по литературным источникам указывает на увеличение степени упорядоченности их кристаллической решетки каолинов [4].

Расчитана удельная величина тепловыделения при смачивании на 1кг исследуемого вещества интегральным методом путем умножения площади под кривой тепловыделения на коэффициент удельной величины теплопотерь воды. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Тепловыделение каолинов

Каолин	Тепловыделение, кДж/кг		Q _{исх} /Q _{ав} т
	исходный	Авт. при 1,6 МПа	
Журавлинский Лог	2,359	1,587	1,49
Глуховецкий	4,538	2,276	1,99

Предположительно, данные особенности можно объяснить тем, что в каолинах при гидротермальной стабилизации происходят некоторые структурные превращения, которые могут быть связаны с наличием неравновесных дефектов и их перемещением, что и отражается на уменьшении тепловыделения.

Исследовано изменение реологических характеристик каолиновых суспензий с влажностью 60% после гидротермальной обработки. Выявлено, что гидротермальная обработка улучшает текучесть каолиновых суспензий, тогда как термообработка при 300⁰С практически не влияет на реологические характеристики.

Таким образом, можно сделать вывод, что гидротермальное модифицирование позволяет существенным образом воздействовать на структуру и свойства каолинов, приводя к упорядоченности и стабилизации их кристаллической решетки и улучшению реологических характеристик [5].

Для изучения физико-механических свойств из исследуемых каолинов методом полусухого прессования были изготовлены образцы-балочки 15×10×60 мм, которые подвергали термообработке в муфельной и силитовой печах при температурах 600, 800, 1000, 1200⁰С и 1400⁰С. Физико-механические характеристики обожженных образцов каолинов приведены на рисунках 2, 3.

Согласно полученным данным, предварительная гидротермальная стабилизация каолинов способствует получению более плотной, малопористой структуры керамики и приводит к улучшению физико-механических свойств образцов исследуемых материалов, что может быть связано со структурной стабилизацией материала [6].

При этом преимущественно для всех каолинов наблюдается незначительное сокращение водопоглощения на 1-4% (рис.2.) при одновременном незначительном изменении усадки и увеличении прочности образцов на 2-5 %. (рис.3.), то есть улучшение физико-механических характеристик.

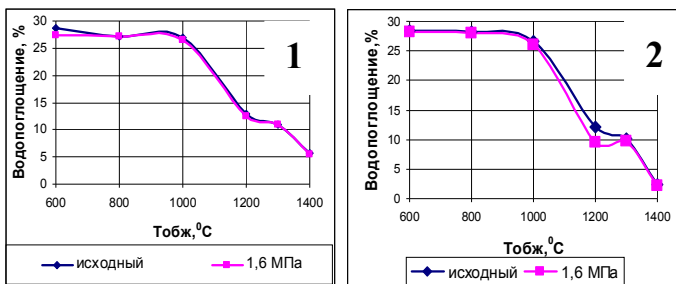


Рис. 2. Зависимость водопоглощения журавлиноложского каолина марок КЖФ-1 и КЖФ-2 от температуры обжига: 1 - КЖФ-1; 2 - КЖФ-2

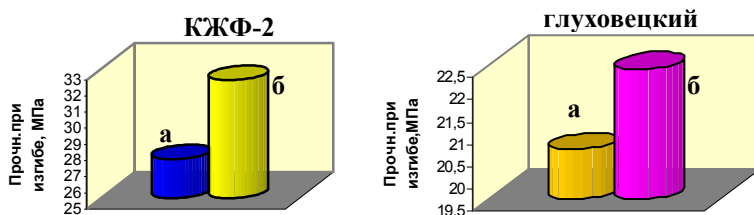


Рис. 3. Прочность на изгиб исследуемых каолинов до и после гидротермальной обработки: а - исходного, б - автоклавируемого при 1,6 МПа

Таким образом, комплексом исследований, проведенных в рамках данной работы, установлены основные закономерности изменения структуры и свойств глинистого сырья при стабилизации его в гидротермальных условиях, заключающиеся в том, что в обрабатываемом материале при давлении насыщенного пара 1,6 МПа и температуре 200°C имеют место процессы структурных преобразований, сопровождающиеся диспергацией частиц, перемещением неравновесных дефектов, упорядочением и стабилизацией структуры исследуемых материалов и улучшением реологических свойств суспензий на их основе. При этом заметных превращений фазового состава не происходит.

Выявлено, что гидротермальное модифицирование оказывает существенное воздействие на спекание и формирование конечных свойств керамических изделий, оптимальная направленность которых на стадии предварительной подготовки позволяет снизить степень неравновесно-

сти процессов при обжиге и привести к получению более качественного готового продукта.

Список литературы:

1. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов / С.П. Ничипоренко; отв. ред. Н.А. Ласкавая. - К.: Наукова Думка, 1978. – 204 с.
2. Браун, Г. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Г. Браун; перев. с англ. В.А. Дрица, Б.Б. Звягина и др. – М.: Изд-во «МИР», 1965 – 600 с.
3. Пластилина, М. А. Степень совершенства каолинитов по данным рентгенографии и ИК–спектроскопии / М. А. Пластилина, Е. Г. Куковский // Минер. журнал, 1979, Т.1, №2. – С.67–72
4. Абдуллаев, А. А. Влияние физического способа обработки глин на их сорбционные свойства В сб. «Физ-хим. свойства минеральных сорбентов». Ташкент, «Фан», 1973, С. 64–69
5. Евтушенко, Е. И. Активационные процессы в технологии строительных материалов/ Е. И. Евтушенко // Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова. 2003. – 209 с.
6. Куковский, Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Е. Г. Куковский // – К.: Наукова думка, 1966. – 132 с.

ОСОБЕННОСТИ ГРАНУЛЯЦИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ В КЕРАМИКЕ

**Столбоушкин А.Ю., канд. техн. наук, доцент,
Иванов А.И., аспирант**

Сибирский государственный индустриальный университет

Стороженко Г.И., д-р техн. наук, доцент

Научно-производственное предприятие «Баскей», Новосибирск

Целью любого производства является выпуск продукции высокого качества с наименьшими материальными затратами. В настоящее время актуальным является расширение сырьевой базы керамической отрасли за счет вовлечения в технологию низкосортного природного сырья, а так же минеральных отходов промышленности.

В работе рассмотрены особенности грануляции тонкодисперсных порошков опоки, диатомита и шламистой части отходов обогащения железных руд (ООЖР), которые являются перспективным сырьем для производства керамических изделий.

Диатомит и опока представляют собой опал-кристобалитовые породы с содержанием аморфного кремнезема до 96 %, и высокодисперсные порошки на их основе обладают малой пластичностью, низкой связующей способностью и, как следствие, плохими формовочными свойствами. То же самое можно сказать и о шламистой части ООЖР, которая является тонкодисперсным (средний размер частиц 15-50 мкм), малопластичным (число пластичности 3-4), неспекающимся техногенным сырьем. Неудовлетворительные формовочные свойства некоторых видов природного и техногенного сырья обуславливают необходимость разработки новых способов их массоподготовки в керамическом производстве.

Тонкий помол сырьевых материалов ведет к повышению однородности керамических шихт и интенсифицирует процессы твердофазного спекания, а использование в технологии получения пресс-порошков агломерационных процессов (агрегирование и грануляция) позволяет решить проблемы экономии сырья, неравноплотности сырца, качества готовых изделий и экологической безопасности производства. Практический опыт показывает, что гранулированные порошки обладают большей сыпучестью, лучшей формуемостью и не слеживаются в бунках [1].

Для получения качественных керамических изделий сырьевые материалы подвергались сушке и помолу до класса -0,315 мм с последую-

щей грануляцией частиц на турболопастном смесителе-грануляторе ТЛ-020 К01 ООО «Дзержинсктехномаш» в гранулы размером 1-3 мм.

На первом этапе были исследованы процессы грануляции опоки Шевченковского месторождения (Ростовская обл.). Целью экспериментов являлся подбор параметров грануляции для получения однородного пресс-порошка класса -3+1 мм. Регулирование фракционного состава гранулята производилось за счет изменения скорости вращения лопастей смесителя-гранулятора ($V_{тл}$) и количества воды (W), которая подавалась капельным распылением. В качестве пластифицирующей добавки использовалась каолиновая глина Владимировского месторождения (Ростовская обл.). Параметры грануляции, результаты отсева и внешний вид полученного гранулята приведены в табл. 1. и на рис. 1.

Таблица 1

Параметры грануляции и характеристики гранулята из тонкодисперсных порошков

№ пп	Состав шихты	W, %	$V_{тл}$, об/мин	Частные остатки в % на ситах, мм				
				10	5	2,5	1,2	дно
1	100% опока	9,9	350	0,32	1,88	6,58	7,52	83,67
2	90% опока 10% каолин	10,1	400	3,90	27,63	12,61	7,81	48,05
3	85% опока 15% каолин	12,2	600	7,05	33,3	15,38	5,45	38,79
4	90% опока 10% каолин	19,8	1800	2,13	7,32	17,68	14,02	58,84
5	80% опока 20% каолин	20,0	1800	0	0	62,87	35,03	2,10
6	100% диатомит	29,0	1800	0	1,54	14,42	72,83	11,21
7		32,1	1800	0	14,49	58,61	25,30	1,60
8	60% ООЖР 30% суглинок 10% стеклобой	9,4	400	10,41	19,27	14,32	7,81	53,65
9		9,2	600	0,49	11,33	19,71	10,34	56,65
10		9,8	800	2,20	6,87	32,42	56,59	1,92

По результатам экспериментальных работ можно сделать следующие выводы:

1) при увлажнении порошка до 10 % и $V_{тл}=350$ об/мин опока без добавки пластичной глины практически не окатывается, гранулы непрочные и разбиваются лопастями смесителя (рис. 1,а);

2) добавка пластичной глины в количестве 10-15 % при той же влажности оказывает положительное влияние на процессы грануляции, но приводит к образованию гранул размером более 3 мм, следовательно, скорости вращения лопастей гранулятора (400-600 об/мин) недостаточны для получения необходимого фракционного состава (рис. 1,б);

3) с увеличением количества воды до 20 % и скорости вращения лопастей гранулятора до 1800 об/мин при содержании добавки каолина 10 % агрегации материала в гранулы не происходит;

4) заданный фракционный состав можно получить при высокой скорости вращения лопастей (1800 об/мин) с добавкой каолина в количестве 20 % при влажности 20 % (рис. 1,в).

Из полученного гранулята, содержащего 80 % опоки и 20 % каолина (рис. 1,в), имеющего насыпную плотность 1000 кг/м^3 , при формовочной влажности 18 % были отпрессованы лабораторные образцы-цилиндры при удельном давлении 15, 20 и 25 МПа. На поверхности образцов в исследованном интервале прессового давления видны контакты зерен, предположительно из-за низкого содержания агрегированных частиц размером менее 1 мм. Результаты физико-механических свойств керамических образцов после обжига при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ приведены в табл. 2. Предел прочности при сжатии составил 50-60 МПа, морозостойкость – более 35 циклов.

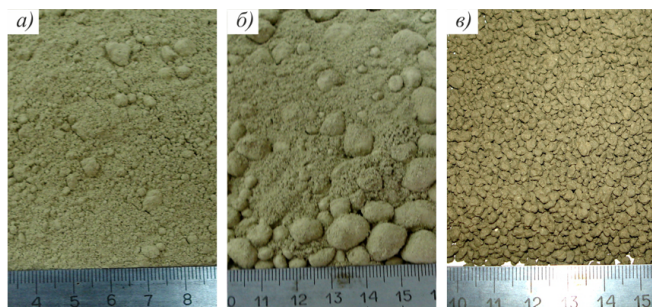


Рис. 1. Внешний вид гранулята из опоки при скорости вращения лопастей гранулятора 350 об/мин (а); тоже с добавкой 10 % каолина при 400 об/мин (б); тоже с добавкой 20 % каолина при 1800 об/мин (в)

На втором этапе были исследованы процессы грануляции диатомита Инзинского месторождения (Ульяновская область). Целью экспериментальных работ было получение гранул размером менее 3 мм из диа-

томита без пластифицирующих добавок. Результаты исследований приведены в табл. 1. и на рис. 2.

По аналогии с опокой для получения гранул из диатомита класса -3+1 мм скорость вращения лопастей гранулятора также должна составлять не менее 1800 об/мин. Вода подавалась капельным распылением до тех пор, пока материал в грануляторе не переставал пылить. Влажность гранулята составила 32,1 %. Гранулы при такой влажности слипались между собой, образуя крупные агрегаты неправильной формы (рис. 2,в), поэтому были проведены эксперименты по оптимизации влажности гранулированного пресс-порошка на основе диатомита. В результате был получен гранулят практически монофракционного состава класса -2+1 мм при влажности 29 % и $V_{\text{тл}}=1800$ об/мин (рис. 2,б).

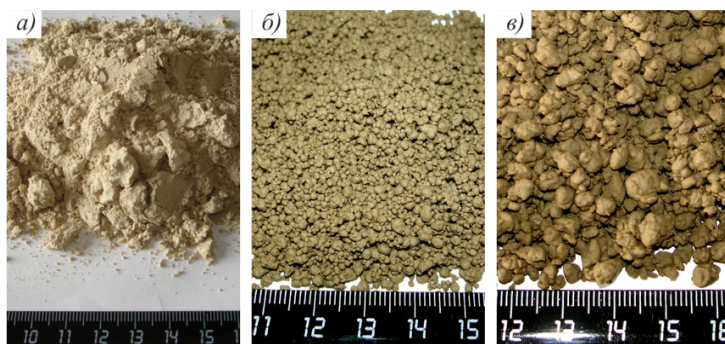


Рис. 2. Внешний вид исходного диатомита (а) и гранулята на его основе при скорости вращения лопастей гранулятора 1800 об/мин и влажности 29 % (б) и 32 % (в)

Из гранулированных пресс-порошков влажностью 29 и 32 % были изготовлены образцы-цилиндры диаметром 50 и высотой 45-50 мм. Удельное давление прессования составляло 10-15 МПа. После сушки изделия обжигались с выдержкой в течение 1,5 часа при максимальной температуре 1000 °С. Физико-механические свойства керамических образцов из диатомита представлены в табл. 2.

После обжига образцов из гранул диатомита влажностью 32 % на поверхности наблюдались каверны (рис. 3,а). Как и в эксперименте с гранулятом из опоки видимые поверхности контакта между гранулами возникают из-за низкого содержания зерен фракции менее 1 мм.

Таблица 2

Физико-механические свойства керамических образцов из гранулированных тонкодисперсных порошков

№ пп	Состав шихты	Влажность шихты, %	Давление прессования, МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
1	80% опока 20% каолин	20,0	15	2000	50,0	7,5
2		20,0	20	2009	53,3	7,3
3		20,0	25	2020	60,0	7,0
4	100% диатомит	29,0	10	1200	10,3	17,4
5		29,0	15	1240	11,0	17,5
6		32,1	10	1250	6,8	24,3
7		32,1	15	1270	7,3	23,5
8	60% ООЖР 30% суглинок 10% стеклобой	9,8	20	1850	24,5	12,2

На следующем этапе были исследованы процессы грануляции шламистой части ООЖР Мундыбашской обогатительной фабрики (Кемеровская обл.). Цель эксперимента – получение на турболопастном смесителе-грануляторе гранулированного пресс-порошка, преимущественно фракции 2-3 мм, из железорудных отходов с добавкой, интенсифицирующей процесс спекания керамического черепка [2]. Состав шихты: шламистая часть ООЖР – 60 %; суглинок новокузнецкий – 30 %; стеклобой – 10 %. Технология получения пресс-порошков из опудренных гранул состояла в следующем. Шлам ООЖР смешивался со стеклобоем и частью суглинка (15 мас.%) в сухом состоянии. Шихта гранулировалась при различных скоростях вращения лопастей смесителя-гранулятора с подачей воды капельным распылением до формовочной влажности (9-10 %). После завершения процесса формирования гранул (2-3 минуты) для опудривания их поверхности в смеситель подавалась оставшаяся часть суглинка, в результате происходило образование опудривающего слоя в течение 1-2 минут [3].

Параметры грануляции и результаты отсева полученного гранулята приведены в табл. 1. При низких скоростях вращения лопастей гранулятора (400-600 об/мин) не удается получить агрегированных зерен порошка заданной фракции. Формируются преимущественно крупные переувлажненные гранулы (12-30 %) и неагрегированные частицы раз-

мером менее 1мм (более 53 %). Положительные результаты грануляции шламистых отходов в опудренные гранулы получены при скорости вращения лопастей гранулятора 800-900 об/мин и капельном распылении воды в количестве 9-10 %.

При удельном давлении 20 МПа были отпрессованы лабораторные образцы-цилиндры диаметром 50 мм. Результаты физико-механических свойств и внешний вид керамических образцов после обжига при температуре 1050 °С приведены в табл. 2 и на рис. 3. На поверхности скола образца (рис. 3,б) можно отметить формирование матричной ячеистой-заполненной структуры, обеспечивающей повышение прочностных характеристик керамического черепка.

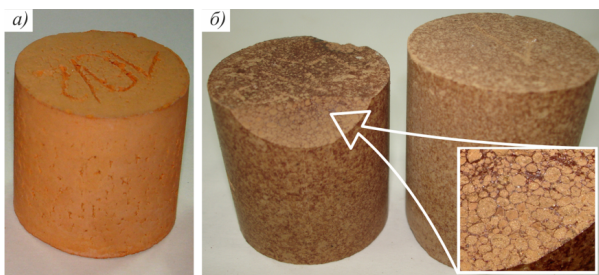


Рис. 3. Керамические образцы полусухого прессования из гранулированных высокодисперсных порошков диатомита (а) и шламистой части отходов обогащения железных руд (б)

Из гранулированной шихты на основе шламистой части отходов обогащения железных руд в заводских условиях была отформована и обожжена в туннельной печи партия керамического кирпича. Обжиг при температуре 1000 °С производился по 42 часовому режиму, принятому в соответствии с технологическим регламентом по выпуску кирпича на заводе. По результатам опытно-промышленных испытаний в заводской лаборатории ООО «Бердский кирпичный завод» (Новосибирская обл.) были определены основные характеристики стеновых изделий на основе техногенных отходов. Обожженные кирпичи имели желто-коричневый цвет, обжиговых трещин, вздутий и искривлений не наблюдалось (рис. 4,а).

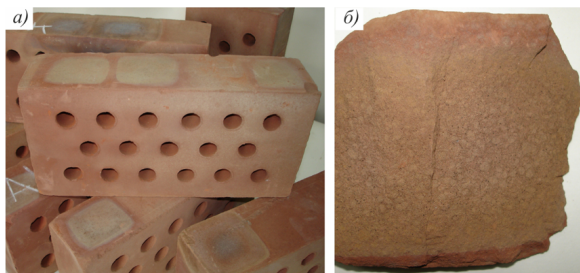


Рис. 4. Керамический кирпич формата 1 НФ из гранулированных шламистых железорудных отходов (а) и его фрагмент при испытаниях на прочность при сжатии после 50 циклов объемного замораживания и оттаивания (б)

Проведенные в заводской лаборатории испытания физико-механических свойств показали, что по ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камень керамические» выпущенный кирпич классифицируется как пустотелый (с 17 цилиндрическими отверстиями), лицевой, формата 1НФ. Изделия удовлетворяют техническим требованиям: марка по прочности М150; класс средней плотности 1,4; марка по морозостойкости F50.

Таким образом, в результате исследований установлено, что грануляция в турболопастном смесителе высокодисперсных опалкостобалитовых пород и минеральных техногенных отходов позволяет получать на их основе стеновые керамические материалы с высокими физико-механическими характеристиками, которых невозможно достичь традиционными технологическими способами приготовления керамических пресс-порошков.

Список литературы:

1. Попильский, Р. Я. Прессование порошковых керамических масс / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский // – М.: Metallurgy, 1983. – С.16-17.
2. Столбоушкин, А. Ю. Сырьевая смесь для изготовления керамических изделий / А. Ю. Столбоушкин, Н. Г. Романова, В. Ф. Панова // Патент России № 2232735, С1 С 04 В 33/00. – Б. И. № 20 – опубл. 20.07.2004.
3. Стороженко, Г. И. Способ изготовления керамических изделий / Стороженко Г.И., Столбоушкин А.Ю., Болдырев Г.В. и др // Патент России № 2005702, С1 С 04 В 33/00. – Б. И. № 1 – опубл. 15.01.1994.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ВНУТРЕННИХ БАКОВ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЕЙ

Ткачева И.А.,
Шальгина О.В.,
Миронова Г.И.

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»*

Электрические водонагреватели на сегодняшний день являются одним из наиболее распространенных видов бытовой нагревательной аппаратуры. Они представляют собой сборные конструкции, состоящие из внутреннего и наружного стальных баков, с помещенной между ними теплоизоляции. Последние исследования ученых европейских институтов показали, что из всех известных защитных покрытий наиболее экологичными и безопасными для организма человека являются стеклоэмалевые покрытия.

Эмалированию подвергают только внутреннюю поверхность внутреннего стального бака, покрытие которой должно выполнять свои защитные функции в водно-паровой среде при постоянной смене температур и давлении в режиме нагрева и охлаждения воды от 10° до 95°С. Вода и водяной пар относятся к химическим реагентам 1-й группы, в которую также входят растворы кислот, кроме плавиковой и фосфорной, нейтральные или кислые растворы солей ($\text{pH} < 7$).

Задачей нашей работы было исследование химической стойкости стеклоэмалевых покрытий, получаемых по энергоресурсосберегающей порошковой электростатической технологии, получившей международное название POESTA (Powder Electrostatic Application), предназначенных для защиты внутренних баков водонагревателей. Исследовали составы стеклоэмалей, разработанные в НТУ «ХПИ» в лаборатории стекла и эмалей кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей и проводили сравнительный анализ их свойств с известными импортными аналогами и эмалью 25 Ц, используемой для защиты труб горячего водоснабжения.

POESTA – энергоресурсосберегающая технология электростатического нанесения тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков, которая позволяет получать высококачественные покрытия для эффективной антикоррозионной защиты стальных деталей и обеспечения различных эксплуатационных и декоративных характеристик бытовой техники и

оборудования. Для установления взаимосвязи между химической устойчивостью стеклоэмалевых покрытий и их составом был рассмотрен механизм влияния воды и водно-паровой среды на процесс разрушения стекла. Механизм действия реагентов 1-й группы на стеклоэмалевое покрытие заключается в том, что под их влиянием происходит удаление из поверхностного слоя стекла щелочных компонентов путем гидролиза силикатов и последующего растворения гидроксидов. В состав стеклоэмалей входят обычно оксиды щелочных (Na_2O , K_2O , Li_2O) и щелочноземельных (CaO , MgO , BaO , SrO_2) металлов. Влияние оксидов щелочных и щелочноземельных металлов на химическую устойчивость стекол и стеклоэмалевых покрытий определяется растворимостью гидроксидов металлов в реагентах первой группы, т.е. в воде. Химическая устойчивость стекол тем выше, чем ниже растворимость соответствующих гидроксидов. Устойчивость стеклоэмалевых покрытий к реагентам 1-й группы понижается в соответствии с рядом $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$, т.е. наиболее интенсивно «вымываются» ионы калия. При содержании оксидов двух щелочных металлов химическая стойкость стекол снижается до 45 %, чем стекло, содержащих эквивалентное количество одного из оксидов щелочных металлов. Похожее явление – «эффект нейтрализации» или так называемый «эффект двух щелочей», который наблюдается при изучении влияния состава на электропроводность.

Наиболее химически устойчивыми являются силикаты щелочноземельных металлов, чем щелочных металлов. Химическая стойкость снижается в ряду $\text{Be} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$. Стекла, содержащие в своем составе цинк отличаются высокой, а свинецсодержащие стекла – низкой химической устойчивостью. Введение оксидов алюминия, бора способствует эффективному повышению химической устойчивости стекол к реагентам 1-й группы.

На контакте с водной средой образуются гидроксиды K , Ba , Na , Li , которые являются растворимыми и они легко диффундируют в раствор. На поверхности стеклопокрытия образуется защитная кремнегелевая пленка, соответствующая составу конденсированных кислот. Труднорастворимые гидроксиды Mg и Ca остаются в структуре поверхностной пленки.

Фактически химическая устойчивость стеклоэмалевых покрытий зависит от прочности структуры материала – стеклоэмали. Прочность структуры обеспечивают компоненты стеклообразователи: SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 при определенном их координационном состоянии, которое зависит от соотношения B_2O_3 и Al_2O_3 к модифицирующим

структурную сетку элементам R_2O и RO , где R_2O – Na_2O , K_2O , Li_2O ; RO – CaO , ZnO , BaO , MgO .

В работе исследовали химическую стойкость защитных стеклоэмалевых покрытий серии B_n для внутренних баков водонагревателей, разработанных в лаборатории стекла и эмалей НТУ «ХПИ» и проводились сравнения с тремя импортными аналогами, а также с покрытием марки 25 Ц, которое используется для защиты внутренней поверхности труб горячего водоснабжения. Используя положения о строении стекол, при разработке серии составов стеклоэмалей для защиты водонагревательной аппаратуры с целью обеспечения высокой химической стойкости готовых покрытий использовали проявления эффектов нейтрализации (полищелочного) и подавления (поликатионного). Экспериментальные образцы готовили из малоуглеродистой стали марки 08кп толщиной 1,2 мм, на которые наносили стеклоэмалевые покрытия и обжигали в лабораторной муфельной печи при температуре $860^\circ C$ в течение 6 минут. Образцы с покрытиями подвергали воздействию агрессивной среды в соответствии с DIN 4753/3: 10% раствора лимонной кислоты, продолжительность воздействия – 1 час. Класс химстойкости оценивается по внешнему виду образцов после испытания и их соответствующей обработке в соответствии с международными стандартами EN 14483-1-9, ISO 28706-2-2008 – таблица 1. На образцах с заметным разъеданием (класс С и D) далее выполняется испытание по определению глянца при удалении лампы от эмалированной поверхности на 10 см.

Таблица 1 – Классификация химической стойкости стеклоэмалевых покрытий

№	Класс химстойкости	Внешний вид покрытия после испытания
1	AA	Покрытие без изменений
2	A	Возможно сухое стирание образовавшегося налета
3	B	Возможно мокрое стирание
4	C	Изображение нити лампы заметно
5	D	Изображение нити лампы не заметно

Установлено, что покрытия Б-3 и Б-4 серии B_n характеризуется химической стойкостью класса AA и А соответственно, покрытие 25 Ц – класс химической стойкости – С. В качестве импортных аналогов были

взяты порошки стекломалевого порошки трех крупнейших европейски производителей, отличающие по ценовым показателям. Составы №1 и №2 приблизительно одинаковые по стоимости, но кардинально отличаются по стойкости к воздействию к 10%-му раствору лимонной кислоты. Состав №1 имеет класс химической стойкости С, что недопустимо для данного вида продукции, состав №2 – максимальные значения химической стойкости – класс АА. Стеклоэмалевое покрытие состава №3 характеризуется химической стойкостью, которая соответствует классу А. – таблицы 2 и 3.


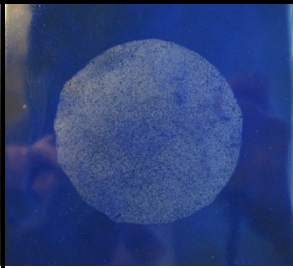
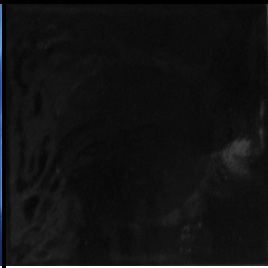
Таблица 2 – Химическая стойкость исследуемых стекломалевых покрытий

Марка эмали		Описание образца	Класс химической стойкости
импортные аналоги	№ 1	Шероховатая поверхность	С
	№ 2	Отсутствие изменений блеска поверхности	АА
	№ 3	Слабое потускнение поверхности	А
Б-3		Отсутствие изменений блеска поверхности	АА
Б-4		Слабое потускнение поверхности	А
25Ц		Шероховатая поверхность	С

В настоящее время разработчики и производители фритт должны руководствоваться ограничениями в выборе компонентов эмалей, что связано с экономическим аспектом, а также новыми санитарно-гигиеническими нормами ЕС, в частности, директивой REACH 1907/2006 (annex v.11). Эта директива регламентирует содержание в эмалях оксида никеля до 0,1 %. Указанные ограничения обуславливают исключение из состава фритт таких важнейших компонентов, как окси-

ды лития, стронция и никеля, а также значительное сокращение содержания TiO_2 , P_2O_5 и традиционных активаторов сцепления. Необходимо отметить, что импортные аналоги защитных стекломалевых покрытий состоят из двух или более компонентов – фритт. Это обуславливает высокую стоимость получаемых покрытий. Разработанные нами покрытия марки Бп являются однофритными и не содержат дорогостоящих и вредных компонентов (в частности NiO).

Таблица 3 – Внешний вид испытуемых образцов

Марка покрытия		
Покрытие серии Б-3	Импортный аналог №1	Импортный аналог №2
		

На основании проведенных исследований по установлению химической стойкости разработанных нами покрытий для эффективной защиты по порошковой электростатической технологии РОЕСТА стальных емкостей водонагревательной аппаратуры и их сравнения с импортными аналогами можно сделать вывод о перспективности применения и конкурентоспособности синтезированных стекломалевых покрытий серии Бп.

СОВРЕМЕННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

Трепалин Д.В.

ООО «Управляющая компания ЖБК – 1»

Трепалина Ю.Н., мл.научн.сотрудник, инженер,

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

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

В России, еще с советских времен, легкими пористыми заполнителями в основном принято называть керамзит, по причине того, что этот материал в свое время в общем производстве пористых заполнителей занимал долю более 85 %, и являлся наиболее распространенным, универсальным и эффективным материалом. Широкое применение в СССР, особенно в послевоенный период, современных методов индустриального строительства из полносборных крупнопанельных конструкций потребовало организации производства многих новых эффективных материалов, важнейшее место среди которых и занял керамзит.

Производство керамзита в СССР характеризуется исключительно быстрыми темпами развития. За 30 лет с момента постройки первых керамзитовых предприятий, выпустивших в 1960 г. около 1 млн. м³ керамзита, объем его производства возрос более чем, в 40 раз, достигнув в 1989 году более 45 млн. м³, в том числе на территории РСФСР – около 30 млн. м³. К 1990 году в СССР, в составе промышленных комплексов ДСК, КПД и ЖБИ, либо самостоятельно, работало более 300 керамзитовых предприятий. Создав новую важную отрасль прогрессивных строительных материалов – промышленность керамзита, Советский Союз, опередив США по объему производства еще в 1965 г., вышел на первое место в мире.

Что мы имеем сегодня? В 2010 г. выпуск керамзита в России составил, чуть более 3,5 млн. м³ (менее 12 % к уровню 1989 г.). Отрасль практически разрушена – из более, чем 300 керамзитовых предприятий, в рабочем состоянии находятся не более 100. Наберемся смелости предположить, что в удовлетворительном техническом состоянии находится не более трети предприятий от этого числа. Мы уже не говорим о соответствии этих предприятий современным нормам и требованиям по экологии и энергетической эффективности. В разных источниках, мы встречаем заявления наших отраслевых специалистов и ученых, что

керамзитовая отрасль, если будет на то «политическое решение», сможет в течение короткого времени выйти на выпуск 15 млн. м³ керамзита в год. Убеждены, что заявленные цифры не соответствуют реальности. Максимум, на что способна отрасль в России сегодня – это 5 – 6 млн. м³ керамзита в год. И дальше, ситуация будет только ухудшаться. Но самое печальное даже не в этом. В России полностью уничтожена отраслевая наука по легким пористым заполнителям. В широких кругах российских предпринимателей и отраслевых специалистов за последнее время сформировалось устойчивое мнение, что керамзит является давно устаревшим и неэффективным строительным материалом, а его производство – экологически грязным и энергозатратным. Из всего этого следует, что оставшиеся «на плаву» керамзитовые заводы в России, рано или поздно, прекратят свое существование.

К такому тяжелому состоянию отрасли пористых заполнителей в России привела в первую очередь государственная политика по развитию строительной отрасли. В 1996 году были введены новые требования к тепловой защите зданий, после чего, вся отечественная отрасль индустриального домостроения перешла с изготовления однослойных керамзитобетонных панелей на изготовление трехслойных панелей с утеплителем из пенополистирола или минеральной ваты. Керамзит в бетоне, в большинстве случаев, стал замещаться тяжелыми заполнителями, в первую очередь щебнем и строительным песком. Это привело к утяжелению конструкций строящихся зданий со всеми вытекающими проблемами, в первую очередь экономического характера. Себестоимость жилищного строительства в регионах России (г. Москва – вообще отдельная тема) сегодня уже превышает себестоимость жилищного строительства в той же Германии, при несопоставимом уровне качества строительных материалов и самого строительства, архитектуры, благоустройства и комфортности среды проживания. Следует отметить, что качество новых трехслойных стеновых систем часто не соответствует расчетным проектным показателям по тепловой защите и часто уступает по этому показателю даже старым керамзитобетонным панелям. Такие факты можно вскрыть, только проведением инструментальных теплотехнических испытаний конструкций в натуральных условиях, что в России сегодня практически не делается.

Для сопоставления современного состояния отрасли легких пористых заполнителей за рубежом и российской, мы выбрали страны Европейского Союза, хотя производство керамзита активно развивается не только в Европе, но, например, в странах Ближнем Востоке и Азиатско-Тихоокеанского региона. Оказывается в Европе совершенно противополо-

ложная ситуация. Основным легким пористым наполнителем там является, уже знакомый нам, керамзит (*expanded clay* – вспученная глина). Керамзит в Европе выпускается под различными брендами: *Liapor*, *Fibo*, *ExClay* (Германия, Чехия, Австрия, Польша, Эстония), *Leca* (Дания, Италия, Швеция, Норвегия, Финляндия), *Argex* (Бельгия, Португалия), *Arlita* (Испания), *Fibolite* (Великобритания).

За последние 20 лет с 1990 г. по 2010 г. ежегодное производство керамзита в Европе увеличилось с 4 млн., до более чем 9 млн. м³. Этот рост производительности происходит как за счет модернизации существующих производств, так и за счет строительства новых.

Само производство керамзита в Европе отличается высоким уровнем экологической безопасности и энергетической эффективности (рис. 1).



Керамзитовый завод компании *Liapor GmbH* г. Пауцфельд



Керамзитовый завод компании *Liapor GmbH* г. Тюнинген

Рис. 1 Заводы керамзитового гравия Германии

Все без исключения предприятия оснащены электрическими фильтрами очистки отходящих газов. Некоторые предприятия в качестве топлива используют отработанные нефтепродукты, участвуя в государственных программах безопасной утилизации отходов. Удельный расход топлива европейскими предприятиями на производство 1 м³ керамзита составляет 30 – 35 кг условного топлива, против 70 кг условного топлива (лучшие предприятия) и выше на российских предприятиях. По удельному расходу электроэнергии европейские предприятия также в 1,5 – 2,5 раза эффективнее российских. Технологические процессы на европейских заводах максимально автоматизированы, что позволяет значительно снизить трудоемкость производственного процесса. Для справки, выпуск керамзита на одного европейского рабочего в год составляет 7000 – 8000 м³, на лучших российских предприятиях этот показатель составляет 1800 – 2000 м³.

Чем же объясняется тенденция роста производства пористых наполнителей в Европе. В первую очередь, это связано с высокими техни-

ческими характеристиками получаемого керамзита и его универсальностью. В Европе керамзит служит сырьем для производства широкого спектра современных строительных материалов, а также используется в уникальных инженерных строительных решениях и многом другом.

По информации, предоставленной немецкой компанией Liapor GmbH, второго по величине производителя керамзита в Европе, применение керамзита, производимого компанией, распределяется примерно следующим образом (см. рис. 2)

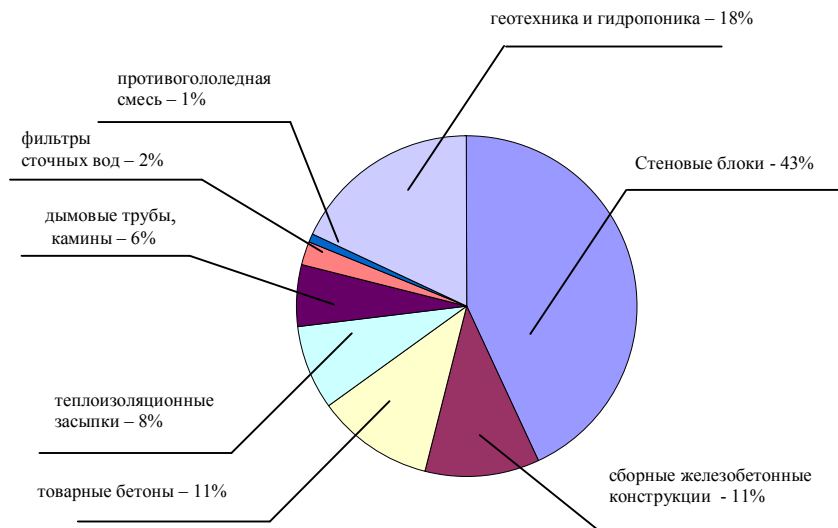


Рис. 2. Диаграмма распределения керамзитового гравия по отраслям промышленности

Наибольшее потребление керамзита на производство стеновых материалов связано с большой популярностью в Европе, и в Германии в частности, крупноформатных стеновых материалов. По информации Немецкой Ассоциации производителей каменной кладки и жилищного строительства (DGfM) в Германии доля заявленных на строительство жилых домов, в зависимости от основных конструкционных материалов, распределилась в 2010 г. следующим образом: (см. рис. 3)

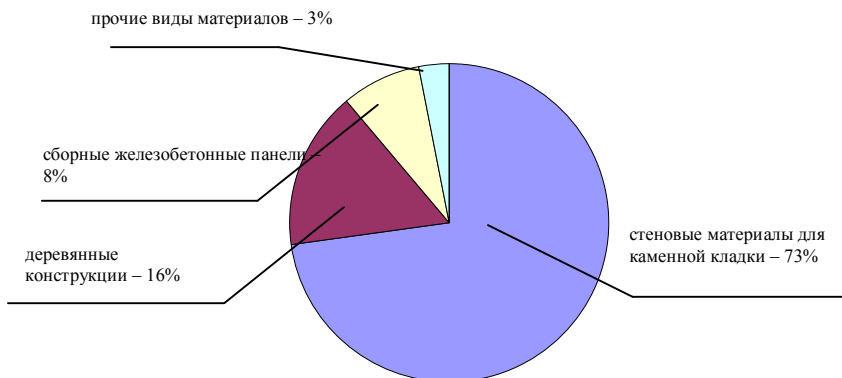


Рис. 3. Диаграмма распределения конструкционных материалов в строительстве (Германия)

Столь высокая популярность в Европе каменной кладки объясняется в первую очередь высокими энергосберегающими характеристиками крупноформатных стеновых блоков, совмещенными с высокой экологической безопасностью, причем эти характеристики зачастую достигаются без использования полимерных и других утеплителей.

Стеновые материалы для каменной кладки представлены на рынке Германии в основном материалами двух типов: строительный кирпич (керамический и силикатный) и крупноформатные строительные блоки (газобетон, поризованная керамика, вибропрессованный керамзитобетон). К крупноформатным блокам относятся также материалы из тяжелого бетона, но их доля на рынке незначительна.

Керамический кирпич используется в основном, как декоративный лицевой материал, силикатный кирпич, как вспомогательный строительный материал, поэтому львиную долю в производстве материалов для каменной кладки занимают крупноформатные строительные блоки. Все три типа крупноформатных материалов (газобетон, поризованная керамика и вибропрессованный керамзитобетон) делят рынок примерно поровну. В первую очередь такое равенство на рынке объясняется государственной политикой, которая направлена на обеспечение конкуренции между производителями.

У каждого вида материалов есть определенные преимущества.

Поризованная керамика – самый долговечный материал, но имеет самую высокую стоимость и самые худшие показатели по энергосбережению.

Газобетон – имеет самую обширную и доступную сырьевую базу, но имеет и самый худший показатель по долговечности среди прямых конкурентов. Газобетону необходима тщательная защита от окружающей среды.

Самые высокие показатели достигнуты у керамзитобетонных блоков, полученных методом полусухого вибропрессования (рис 4.)



Рис. 4. Рекламное фото компании Meier Betonwerke GmbH, Германия

Достигнуть таких показателей удалось по двум причинам – благодаря применению мелкого легкого керамзита и благодаря конструктивным особенностям самих блоков. Кроме того, керамзитобетонные блоки могут изготавливаться и в комбинации с минеральными (перлитовый песок и др.), минераловатными и полимерными утеплителями (рис...). Такой подход позволяет добиться еще более высоких энергосберегающих показателей у стеновых материалов. Эти материалы применяются уже для строительства жилья с низким энергопотреблением и так называемых пассивных домов. При этом керамзитобетонные материалы имеют более широкую и универсальную гамму представленных на рынке строительных материалов.

Кстати, высокие энергосберегающие характеристики вибропрессованных керамзитобетонных камней производства немецкой компании Liapor GmbH в сравнении с конкурентными материалами нашли подтверждение по результатам натурных теплотехнических испытаний в лаборатории неразрушающего теплотехнического контроля ООО «Интеллект-Сервис ЖБК-1» г. Белгород. (Рис. 5)



Рис. 5. Стеновые блоки компании Liapor GmbH, прошедшие натурные испытания в ООО «Интеллект-Сервис ЖБК-1» г. Белгород

Занять абсолютное лидерство на немецком строительном рынке керамзитобетону мешает государственная политика в вопросах рыночной конкуренции и политика сохранения и поддержания отраслей строительной керамики и керамического машиностроения, которые исторически в Европе были самые развитые, а по мере ужесточения требований к энергетической эффективности, были поставлены на грань выживания. Это наглядный пример различий в участии государства в этих процессах в Европе и России.

Современный европейский керамзитовый завод в отличие от российского завода производит в основном мелкий керамзит



Рис. 6. Керамзит немецкой компании Liapor GmbH

Основная доля производимого в Европе керамзита составляет мелкий керамзит (фр. менее 10 мм). Например, для производства энергосберегающих стеновых блоков используется мелкий керамзит фр. 4 – 8 мм и насыпной плотностью 300 – 350 кг/м³ и керамзитовый песок фр. 0 – 4 мм с насыпной плотностью 500 – 550 кг/м³ – просто фантастические для России характеристики! В общем объеме производства керамзита доля керамзита фр. менее 10 мм может достигать 60 – 70%, против 15 – 20 % у подавляющего большинства российских заводов. Следует отметить, что такие объемы мелкого керамзита получаются непосредственно на выходе из вращающейся печи, а не путем дробления. Этот материал в основном идет на производство стеновых блоков, сборных панелей и сухих строительных смесей, а также легких товарных бетонов.

В России, для производства стеновых блоков, производители вынуждены практически весь получаемый керамзит дробить. Главным негативным моментом использования дробленого керамзита для производства стеновых блоков является больший расход цемента. В России на производство стеновых керамзитобетонных блоков расходуется в среднем в 2 – 3 раза больше цемента в сравнении с европейскими производителями, что приводит к увеличению себестоимости материалов в среднем на 20 – 25%.

Строительные сборные панели также широко производятся в Европе. Для жилищного строительства в основном производятся панели с применением керамзита (Рис.7)



Рис. 7 Строительство индивидуальных жилых домов из керамзитобетонных панелей в Чехии по технологии компании Lias Vintřov LSM

Это особенно актуально для строительства социальных типов жилья. Это относится и к индивидуальным и к многоэтажным жилым домам. Сборные панельные дома возводятся в сжатые сроки. Утеплителем в таких домах обычно служит пенополистиролбетон, который монтируется снаружи ограждающих панелей. Применение полимерного утеплителя объясняется невозможностью достичь при небольших толщинах панелей (300 – 400 мм), даже при использовании высококачественных легких бетонов, высоких требований по энергосбережению. Толщина таких панелей и соответственно конечная цена были бы относительно велики. В Германии и в Чехии в основном изготавливаются стеновые панели толщиной 200 – 250 мм, на основе керамзита, чтобы снизить массу панелей и максимально удешевить конструктив зданий, что, в конечном счете, ведет к снижению себестоимости строительства. Утепление панелей проводят пенополистиролбетоном снаружи, приклеивая его с помощью специальных клеев. Затем на пенополистирол наносятся специальные штукатурки и фасадные краски.

В Европе активно развивается направление легких бетонов, чего в России совершенно не наблюдается в течение последних 20 лет. Причем легкие бетоны используются не только в жилищном строительстве. Эти бетоны активно применяются и в строительстве высотных зданий и сооружений, реконструкции старых исторических зданий и в изготовлении мостовых крупногабаритных конструкций.



Рис. 8 Мост из керамзитобетона Stovset в Норвегии

На базе керамзита мелких фракций (0-4 мм) производятся сухие строительные смеси различного назначения: теплоизоляционные кладочные растворы, штукатурные растворы, различные виды стяжек межэтажных перекрытий, кровель и полов.

Подобный класс сухих строительных смесей на российском рынке полностью отсутствует. Для теплоизоляционных засыпок обычно используется крупный керамзит фракции 8 – 16 мм с насыпной плотностью 200 – 250 кг/м³. Этот материал полностью удовлетворяет требованиям для строительства энергосберегающих экологически безопасных жилых домов.

Большое направление, где активно применяется керамзит, является геотехнические проекты в дорожном, туннельном, мостовом и других инфраструктурных видах строительства. Это направление развивается практически во всех странах Европейского Союза. Керамзит используется в качестве заменителя грунта в основаниях автомобильных и железных дорог, туннельном строительстве ... Ниже на рис. ... представлены некоторые объекты в Европе, при возведении которых использовался керамзит. Также керамзит широко применяется при изготовлении звукопоглощающих ограждающих панелей для автомобильных и железных дорог.



Рис. 9. Строительство автомобильных дорог в Италии с использованием керамзита итальянской компании Laterlite

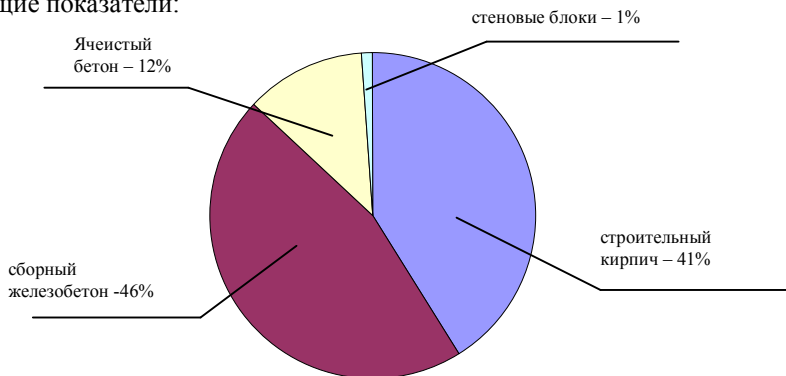
Широкое применение в Европе керамзит находит при благоустройстве территорий, ландшафтном дизайне, создании «зеленых» кровель, в сельском хозяйстве и многих других сферах



Рис. 10 Строительство автомобильных дорог в Италии с использованием керамзита итальянской компании Laterlite

Следует немного рассказать и об относительно новом для Европы материале из разряда легких пористых заполнителей бетонов – вспученном гранулированном стекле (рис...). В Германии этот материал под брендом *Liaver* производит компания *Liaver GmbH* из города Ильменау. Материал *Liaver* имеет относительно очень низкую насыпную плотность при очень мелком фракционном составе. Этот заполнитель имеет следующие характеристики по насыпной плотности: фр. 2 – 4 мм – 190 кг/м³, фр. 1 – 2 мм – 220 кг/м³, фр. 0,5 – 1 мм – 250 кг/м³, 0,25 – 0,5 мм – 300 кг/м³, фр. 0,1 – 0,25 мм – 450 кг/м³. *Liaver* используется в качестве заполнителя легких бетонов, сухих строительных смесей, в производстве сборных стеновых панелей и звуко- и теплоизоляционных плит, которые используются как в новом строительстве, так и в реконструкции старых зданий и сооружений. Основным сырьем для производства этого материала служит бой в основном бутылочного стекла, которое в России имеется в громадных объемах, и просто закапывается в землю на мусорных полигонах.

Технологическая отсталость отрасли легких пористых заполнителей в России усугубляет и, без того туманные, перспективы её будущего развития. Приведем такой пример: анализ российского рынка строительных материалов для жилищного строительства подтверждает эту тенденцию. В России в 2010 г. соотношение различных видов строительных материалов (здесь не учитывается товарный бетон) имеют следующие показатели:



Здесь наблюдается явный перевес в сторону потребления сборного железобетона и КПД. Практика европейского жилищного строительства показывает, что панельное домостроение не позволяет производить комфортное энергосберегающее жилье. Этим и объясняется столь высокое потребление современных стеновых материалов (на

примере Германии), которые позволяют обеспечивать жесткие требования по энергетической эффективности и экологической безопасности, во многих случаях, без использования искусственных полимерных утеплителей. Строительные крупноформатные блоки, как сами по себе, так и в комбинации с монолитно-каркасными системами и сборными системами КПД, дают архитекторам и проектировщикам гораздо более широкое поле для творческого подхода к проектированию зданий. В конечном счете, все это значительно повышает комфортность современной среды обитания человека и повышает внешнюю привлекательность европейских населенных пунктов.

В структуре выпуска отечественной индустрии производства строительного кирпича немаленькую долю занимают устаревшие типы полнотелых керамического и силикатного кирпича. Конечно надо отметить, что в последнее время в России строятся новые предприятия по производству современных строительных материалов из керамики и ячеистых бетонов, но ситуация с развитием керамзитовой отрасли с каждым годом только ухудшается.

Заключение.

Наш краткий обзор показал, что одна из перспективных ветвей отрасли строительных материалов за последние десятилетия нашла свое динамичное продолжение в Европе, и не только в Европе, а в России, где она исторически была самой мощной и прогрессивной, находится на грани полного исчезновения.

Стратегия развития промышленности строительных материалов на период 2020 г., разработанная Министерством регионального развития РФ предусматривает увеличение производства современных недорогих энергосберегающих строительных материалов. Эта стратегия предусматривает два сценария развития – инерционный и инновационный. Рассмотрим кратко инерционный сценарий развития. Этот сценарий прогнозирует увеличение потребления (здесь мы рассмотрим только мелкоштучные материалы, КПД и сборный железобетон) стеновых мелкоштучных материалов в 1,9 раза, сборных железобетонных конструкций и изделий – в 1,3 раза, панелей и других конструкций для крупнопанельного домостроения – в 1,8 раза. Это подразумевает увеличение мощностей по мелкоштучным материалам с нынешних 19 млрд. до 34,3 млрд. усл. кирп., сборных железобетонных конструкций с 30 млн. до 39,8 млн. м³, панелей и конструкций для крупнопанельного домостроения с 5,5 млн. до 10,3 млн. м². Достигать это планируется путем решения четырех основных задач:

1. Техническое перевооружение и модернизация действующих, а также создание новых энерго - ресурсосберегающих, экономически эффективных и экологически безопасных производств;
2. Повышение эффективности НИОКР и инновационной активности предприятий по производству строительных материалов;
3. Обеспечение воспроизводства минерально-сырьевой базы для производства основных видов строительных материалов;
4. Организационно-структурное обеспечение развития промышленности строительных материалов, обновление национальных и межгосударственных стандартов в сфере строительства и промышленности строительных материалов.

Планы амбициозные - в реальности они видимо будут скромнее, хотя появление такой стратегии уже само по себе радует. Но и здесь хочется обратить внимание на то, что государственная политика не берется определять типовые характеристики будущих современных строительных материалов. Видимо здесь планируется отвести эту роль инновационно мыслящим предпринимателям и производственным компаниям, а также прогрессивным профильным вузам, которым совместно с предпринимателями будет отводиться роль организаторов трансферта западных инновационных технологий и создания профильных кластеров современной прикладной науки и инжиниринга. Скорее всего, эти процессы будут происходить при непосредственном участии иностранных компаний. Итоговые результаты работы отрасли строительных материалов за прошедшие два последних десятилетия, к сожалению, показали, что разрушив существовавшее, построить более современное самостоятельно у нас не получилось.

Пережив очередную революцию 90-х годов, мы снова, как и в ранние исторические периоды в России, стоим перед решением задачи коллосальной модернизации народного хозяйства страны. И успешно решать эти собственные задачи придется путем привлечения успешного иностранного опыта. В этом нет ничего зазорного, тем более вся история развития России изобилует успешными примерами такого сотрудничества. Нужно перестать изобретать велосипед, да еще сильно устаревшей конструкции, и начинать совместную работу по возрождению отраслевой науки (пусть и не в таких масштабах, как это было в СССР – сегодня это и не требуется), воспитанию нового поколения инновационно мыслящих отраслевых ученых, специалистов, технологов, руководителей, рабочих и т.д. Предстоит громадная творческая работа. И это уже становится интересно!

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ФУТЕРОВКИ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

Трулев А.В., аспирант,
Кузнецов В.А., д-р техн. наук, профессор
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

При математическом моделировании тепловых процессов обжига в цементной вращающейся печи основное внимание уделяется теплообмену между газообразной средой в факеле горящего топлива, внутренней поверхностью футеровки и слоем обжигаемого клинкера.

Характерной особенностью такого теплообмена является скачкообразное изменение температуры внутренней поверхности футеровки от t_0 до температуры клинкера $t_{кл}$ в тот момент, когда стены печи входят под слой клинкера. Например, в зоне охлаждения печи температура $t_{кл}$ слоя клинкера выше, чем температура t_0 внутренней поверхности футеровки, поступающей под слой, а в зоне спекания, наоборот, ниже.

Похожая задача скачкообразного изменения температуры была решена аналитически в [1] для плотности $q_{ак}$ потока теплоты, аккумулируемой в неподвижном полуограниченном твердом теле,

$$q_{ак} = \sqrt{\frac{\lambda \rho c}{\pi \tau}} (t_n - t_0), \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность и c – удельная массовая теплоемкость материала полуограниченного массива, τ – расчетный период времени, t_0 – начальная температура поверхности полуограниченного твердого тела, t_n – температура нагревающего тела.

Теплоотдача от слоя клинкера к футеровке отличается от задачи [1] тем, что в печи непрерывно входят под слой клинкера и испытывают температурный скачок все новые части футеровки, время τ нагрева которых клинкером при прохождении угла φ возрастает обратно пропорционально ее угловой скорости ω (см. рис. 1):

$$\tau = \varphi / \omega .$$

Поскольку температура футеровки зависит от времени ее пребывания под слоем клинкера, то количество теплоты $Q_{ак}$, аккумулированное футеровкой за один оборот на единице длины печи, находится интегрированием плотности теплового потока $q_{ак}$, определяемого формулой (1), по поверхности теплообмена F , пропорциональной углу φ , с учетом зависимости времени τ от угла φ [2]:

$$Q_{\text{ак}} = \int_0^F q_{\text{ак}} dF = \sqrt{\frac{\lambda \rho c}{\pi}} \omega R (t_{\text{кл}} - t_0) \int_0^{\Delta\varphi_{\text{кл}}} \varphi^{-1/2} d\varphi,$$

где R – внутренний радиус печи, $\Delta\varphi_{\text{кл}}$ – центральный угол клинкерного слоя. Физические свойства футеровки предполагаются постоянными.

После математических преобразований получаем расчетную формулу:

$$Q_{\text{ак}} = 2\sqrt{\frac{\lambda \rho c}{\pi}} \Delta\varphi_{\text{кл}} \omega R (t_{\text{кл}} - t_0) = 2b_{\text{кл}} \Delta\varphi_{\text{кл}} R (t_{\text{кл}} - t_0), \quad (2)$$

где $\Delta\tau_{\text{кл}}$ – максимальное время пребывания футеровки под слоем клинкера, $b_{\text{кл}}$ – коэффициент, аналогичный коэффициенту теплоусвоения [1]:

$$b_{\text{кл}} = 2\sqrt{\frac{\lambda \rho c}{\pi \Delta\tau_{\text{кл}}}}.$$

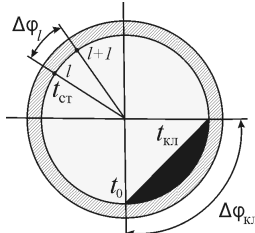


Рис. 1. Схема нестационарного теплообмена в футеровке

Неизвестной величиной в формуле (2) является температура футеровки t_0 в момент поступления ее под слой клинкера. Чтобы определить ее, следует рассмотреть дифференциальное уравнение нестационарной теплопроводности на внутренней поверхности футеровки после ее выхода из-под слоя клинкера:

$$\rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial t}{\partial r} \right). \quad (3)$$

Выделим на внутренней поверхности футеровки тонкий слой Δr , в котором в основном сосредоточено влияние нестационарности теплообмена на распределение температуры по толщине футеровки. Интегрируя уравнение (3) по толщине тонкого слоя, получим дискретное уравнение, применяемое в численных методах моделирования:

$$\frac{\rho c}{\Delta \tau_l} (t_l - t_{l+1}) \Delta r = q_{\text{под}} - q_{\text{отв}}, \quad (4)$$

где $\Delta \tau_l$ – интервал времени перемещения элемента внутренней поверхности футеровки из узла сетки $l+1$ в узел l при вращении печи, t_l и t_{l+1} – температура поверхности футеровки в соответствующих узлах сетки, $\Delta \varphi_l$ – центральный угол контрольного объема с индексом l , $q_{\text{под}}$ и $q_{\text{отв}}$ – плотность теплового потока, подводимого к выделенному тонкому слою футеровки и отводимому от него.

Таким образом, плотность дополнительного теплового потока через футеровку, возникающего из-за нестационарности процесса, составит

$$q_{\text{нст}} = \frac{\rho c}{\Delta \tau_l} (t_{l+1} - t_l) \Delta r. \quad (5)$$

Примем, что в течение одного оборота печи футеровка отдает теплоотдачей и через стены печи то же количество теплоты, какое она получила от клинкера. В этом случае можно приравнять друг другу правые части формул (5) и (2), учитывая при этом различие центральных углов футеровки, контактирующей с клинкером ($\Delta \varphi_{\text{кл}}$) и газовой средой ($\Delta \varphi_{\text{газ}}$):

$$\frac{\rho c}{\Delta \tau_{\text{газ}}} (t_{\text{кл}} - t_0) \Delta r \Delta \varphi_{\text{газ}} = 2 \sqrt{\frac{\lambda \rho c}{\pi \Delta \tau_{\text{кл}}}} (t_{\text{кл}} - t_0) \Delta \varphi_{\text{кл}}.$$

Из этого равенства следует оценка расчетной толщины Δr поверхностного слоя футеровки, в котором проявляется нестационарность его температуры:

$$\Delta r = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{\pi \rho c \Delta \tau_{\text{кл}}}} \frac{\Delta \varphi_{\text{кл}}}{\Delta \varphi_{\text{газ}}} \Delta \tau_{\text{газ}} = 2 \sqrt{\frac{\lambda \Delta \tau_{\text{кл}}}{\pi \rho c}}. \quad (6)$$

Примем приближенно $\lambda = 1$ Вт/(мК), $\rho = 2000$ кг/м³, $c = 1500$ Дж/(кг К), $\Delta \tau = 15$ с. По формуле (6) получим расчетную толщину поверхностного слоя $\Delta r \approx 2,5$ мм, составляющую приблизительно лишь сотую долю от толщины футеровки печи.

Ввиду столь малой расчетной толщины слоя с нестационарной температурой, можно полагать, что теплота, аккумулируемая им в пределах одного оборота печи, слабо влияет на распределение температуры по толщине стен печи в целом. Подставив выражение (6) для толщины выделенного слоя Δr в равенство (5), получим приближенную расчетную формулу для плотности дополнительного теплового потока через футеровку, возникающего из-за нестационарности процесса:

$$q_{\text{нст}} \approx 2 \sqrt{\frac{\lambda \rho c}{\pi \Delta \tau_{\text{кл}}}} \frac{\Delta \tau_{\text{кл}}}{\Delta \tau_l} (t_{l+1} - t_l) = 2 b_{\text{кл}} \frac{\Delta \varphi_{\text{кл}}}{\Delta \varphi_l} (t_{l+1} - t_l).$$

(7)

Для того чтобы определить температуру внутренней поверхности футеровки печи на расчетном участке $\Delta \varphi_l$, запишем более детально приближенное равенство потоков подвода теплоты к выделенному слою на поверхности футеровки (левая часть равенства) и отвода теплоты от него в окружающую среду теплопередачей через стены печи (правая часть равенства):

$$q_k + q_l^{\Gamma} + q_l^{\text{кл}} + q_{\text{нст}} \approx k(t_{\text{ст}} - t_{\text{в}}), \quad (8)$$

где q_k , q_l^{Γ} , $q_l^{\text{кл}}$ – плотности тепловых потоков подвода теплоты конвекцией, излучением газов и клинкера, k – коэффициент теплопередачи через стены печи, $t_{\text{ст}}$ и $t_{\text{в}}$ – температуры соответственно внутренней поверхности футеровки и атмосферного воздуха.

Расчетные выражения для плотности тепловых потоков [3] содержат искомую термодинамическую температуру $T_{\text{ст}}$ внутренней поверхности футеровки, так что ее можно выразить в явном виде и вычислить:

$$q_{\text{кон}} = \kappa (T_{\Gamma} - T_{\text{ст}}) / \Delta y,$$

$$q_{\text{луч}}^{\Gamma} = 2 \varepsilon_{\text{ст}} \sigma (T_{\Sigma}^4 - \alpha_{\text{п}} T_{\text{ст}}^4 / \alpha) / (3 \alpha \Delta y),$$

$$q_{\text{луч}}^{\text{М}} = (1 - \alpha_{\text{п}} / \alpha) \varepsilon_{\text{ст}} \sigma (\varphi_{l \text{ кл}} T_{\text{кл}}^4 - T_{\text{ст}}^4),$$

Здесь κ – сеточный коэффициент переноса теплоты в вязком подслое, σ – постоянная Стефана–Больцмана, $\varepsilon_{\text{ст}}$ – степень черноты внутренней поверхности стен печи, Δy – расстояние от ближайшего узла сетки в газовой среде до стенки печи, $\alpha_{\text{п}}$, α – планковский и локальный коэффициенты поглощения, T_{Γ} , $T_{\text{кл}}$, $T_{\text{в}}$ – значения температуры газов вблизи стенки, слоя обжигаемого клинкера и атмосферного воздуха, T_{Σ} – определяющая температура радиационного переноса энергии, $\varphi_{l \text{ кл}}$ – угловой коэффициент излучения l -го участка футеровки на слой клинкера.

На рис.2 представлены кривые, показывающие изменение температуры внутренней поверхности стен цементной вращающейся печи, построенные по результатам вычислительного эксперимента для печи мокрого способа производства с диаметром корпуса 5 м. При вычислениях была принята толщина хромагнетитовой футеровки 230 мм и минимальная расчетная толщина клинкерной обмазки 20 мм. Темпера-

турные кривые построены для тех поперечных сечений печи, в которых температура клинкера приблизительно равна 1300 и 1450 °С.



Рис. 2. Изменение температуры внутренней поверхности футеровки вращающейся печи при температуре слоя клинкера 1300 °С и 1450 °С: 1, 2 – в зоне охлаждения клинкера; 3, 4 – в зоне спекания клинкера

Так как слой клинкера, перемещаясь вдоль печи, сначала нагревается в зоне спекания, а затем, охлаждается, то выбранные значения его температуры соответствуют четырем поперечным сечениям. Как следует из рис. 2, поверхность защитной клинкерной обмазки, покрывающей футеровку, попадая под слой клинкера, испытывает значительные температурные скачки, превышающие 200 К в менее горячих частях печи. По мере приближения к сечению с наиболее горячим клинкером величина температурных скачков уменьшается.

Список литературы:

1. *Шорин, С. Н.* Теплопередача / С. Н. Шорин //– М.: Высшая школа, 1964. – 487с.
2. *Трулев, А. В.* Учет нестационарности при теплообмене во вращающихся печах / А. В. Трулев, В. А. Кузнецов // Молодежь и научно-технический прогресс. Ч. 1. – Губкин, 2011. – С. 188-190.
3. *Рязанцев, О. А.* Математическая модель теплообмена во вращающейся печи с учетом переизлучения / О. А. Рязанцев, В. А. Кузнецов, П. А. Трубаев // Математические методы в технике и технологиях ММТТ-23. Т. 8. – Саратов, СГТУ, 2010. – С. 87- 89.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ БОРАТА АЛЮМИНИЯ

Усова З.Ю., аспирант,
Погребенков В.М., д-р техн. наук, профессор
*Национальный исследовательский
Томский политехнический университет*

Бораты алюминия, особенно $Al_{18}B_4O_{33}$ и $Al_4B_2O_9$, представляют собой важный класс материалов с высоким модулем упругости, пределом прочности на разрыв и низким коэффициентом термического расширения.

Данный класс материалов представляет интерес для применения в области оптической электроники, конструкционной керамики, трибологии и пр. Основные свойства керамики на основе бората алюминия определяются муллитоподобной цепочечной структурой.

Известно, что даже небольшие количества примесей могут оказывать сильное влияние на формирование муллита.

Борат алюминия (9:2) является структурным аналогом муллита, поэтому вероятно, что характер влияния минерализующих добавок на процессы синтеза, свойства и структуру может быть схожим. В настоящее время муллит широко используется в промышленности и производится в больших объемах. Процессы его синтеза, в частности влияние минерализующих добавок, является достаточно хорошо изученной областью. Наиболее эффективными минерализаторами для муллита признаются оксиды 3d-переходных элементов, за ними следуют оксиды щелочноземельных металлов [1, 2, 3].

Влияния минерализующих добавок на синтез бората алюминия (9:2) является недостаточно изученной областью. Целью данной работы являлось изучение влияния добавок минерализаторов на микроструктуру и свойства керамики на основе бората алюминия.

Методика эксперимента

Для синтеза бората алюминия использовали природный боксит, химический состав которого приведен в табл. 1, и борную кислоту (ч.д.а.). Также в состав масс в качестве синтезирующей добавки был введен борат кальция в виде датолитового концентрата (АО «Бор», г. Дальнегорск, Приморский край) в количестве, эквивалентном 2 мас. % и Fe_2O_3 (ч.д.а.) и MnO (ч.д.а.) в количестве 2 мас. %.

Сырьевые компоненты измельчали и смешивали в шаровой мельнице. Образцы диаметром и высотой 16 мм прессовали (Пресс

ПГМ-100 МГ4) при удельном давлении 125 МПа. Были приготовлены массы со следующими молярными соотношениями Al_2O_3 к B_2O_3 : стехиометрическое соотношение 9:2, с избытком борной кислоты в соотношении 9:3 и с недостатком борной кислоты в соотношении 9:1.

Таблица 1. Химический состав боксита (Yixing, China)

Оксид	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	TiO_2	FeO	H_2O
Мас. %	78.57	3.76	0.6	0.26	2.17	0.58	14.08

Образцы обжигались в электрической печи в воздушной среде со скоростью подъема температуры 100 град/ч и с выдержкой при конечной температуре 1300 °С в течение 2 ч. Плотность и пористость образцов были измерены методом гидростатического взвешивания с предварительным вакуумированием. Микроструктура материала была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM3000), содержание основных фаз определялось методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М) с использованием $CuK\alpha$ излучения.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Методом рентгенофазового анализа было подтверждено наличие фазы $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ во всех исследуемых образцах. Выявлено что введение добавок приводит к увеличению выхода фазы бората алюминия до 20%. Эффект наиболее выражен в составах с молярным соотношением Al_2O_3 к B_2O_3 , равным 9:1. Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов, синтезированных при температуре 1300 °С, приведены на рис. 1.

Видно, что ведение MnO и CaO в сырьевую смесь способствует формированию бората алюминия игольчатой формы; добавка Fe_2O_3 приводит к формированию мелкоигольчатой структуры. Введение добавок минерализаторов приводит к снижению плотности образцов с $1,6 + 0,01 \text{ г/см}^3$ (для образцов без добавок минерализаторов) до $1,4 + 0,01 \text{ г/см}^3$.

В связи с высокой пористостью и недостаточной прочностью образцов в результате разрыхления структуры при синтезе в однократном обжиге был опробован технологический прием разнесения стадий синтеза бората алюминия и окончательного обжига изделий. Образцы после первого обжига снова измельчались, в некоторые составы вводилась спекающая добавка. Температура первого обжига была 1100 °С, температура второго 1300 °С. Были изучены составы с добавками минерализаторов, введенными как в состав сырых масс, так и в спеки.

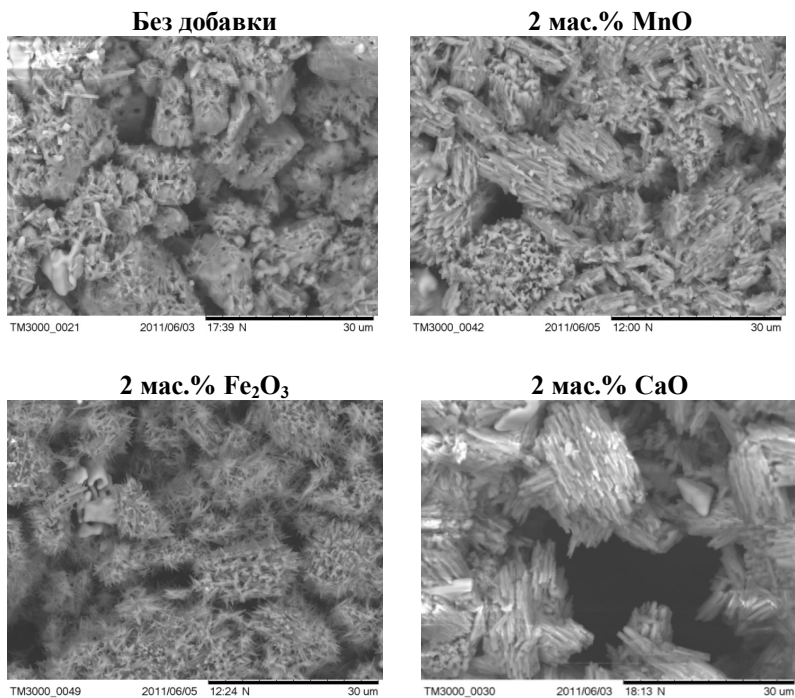


Рис. 1. Микроструктура керамики на основе бората алюминия (молярное соотношение Al_2O_3 к B_2O_3 составляет 9:2)

Было выявлено, что введение минерализаторов в спеки не оказывает существенного влияния на синтез бората алюминия, структура и свойства спеков с добавкой и без нее не имеют существенных отличий.

Выявлено, что в случае двухстадийного обжига добавка MnO и Fe_2O_3 не оказывает положительного влияния на свойства материала. Показано, что введение CaO в состав сырых масс с последующим двухстадийным обжигом (с промежуточным измельчением) приводит к формированию мелкокристаллической игольчатой структуры с плотностью $1,44 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ и пористостью $50 \pm 5 \%$.

Таким образом, был осуществлен синтез муллитоподобной фазы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ путем введения борной кислоты в состав масс на основе природного боксита. Установлено, что введение добавок 3d пе-

редных элементов увеличивает выход количества бората алюминия, способствует формированию кристаллов игольчатой формы

Выявлено, что введение минерализаторов в уже сформировавшуюся на этапе предварительного обжига структуру бората алюминия не оказывает положительного влияния на формирование игольчатой структуры. Модификация структуры добавками целесообразна на первой стадии процесса производства изделий.

Список литературы:

1. Mazza D., Vallino M. Mullite-Type structures in the System Al_2O_3 - Me_2O ($Me=Na,K$) and Al_2O_3 - B_2O_3 //J. of American Ceramic Soc. – 1992. - V.75. - №7. – P. 1929- 1934.
2. Gunenli E.I. Chemical Preparation of Aluminum Borate Wiskers // Powder diffraction (ICDD, USA). - 2000. - №15 – P. 104-107.
3. Schnider H., Komarneni. Mullite// Wiley, 2005.
4. Вакалова Т.В., Решетова А.А., Погребенков В.И., Верещагин В.И. Активация процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья //Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. - № 7 – 8. – С. 74 - 80.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ КАМЕННО-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ РАЗНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Федоренко Е.Ю., канд. техн. наук, доцент,
Рыщенко М.И., д-р техн. наук, профессор,
Лисачук Г.В., д-р техн. наук, профессор,
Чиркина М.А., мл. научн. сотрудник
*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»*

Достижение более высокого уровня физико-механических и химических свойств керамики существенно расширит сферу ее применения и обеспечит создание новых функциональных керамических материалов. При этом для повышения конкурентоспособности продукции украинских производителей керамики необходимым является существенное снижение себестоимости изделий в первую очередь за счет уменьшения производственных расходов энергоресурсов. Следует отметить, что повышение энергоэффективности существующих и внедрение новых энергосберегающих технологий является непременным условием успешного функционирования предприятий Украины, имеющей весьма ограниченные запасы природных энергоресурсов.

Применение энергосберегающих режимов обжига керамики предполагает существенное снижение температуры, сокращение цикла термообработки, пререход на однократный обжиг и нефритованные глазури. Использование композиций, образующих при заданных температурах значительное количество расплава, способного к последующей кристаллизации, позволит синтезировать материалы с максимальным уровнем спекания и заданным фазовым составом, обеспечивающими их функциональность. В связи с этим задача получения энергоэффективных плотноспеченных керамических материалов требует изыскания путей регулирования процессов образования расплава и формирования кристаллических фаз в условиях интенсифицированной термообработки. В этом контексте большое значение приобретает знание физико-химических аспектов проектирования композиций, использование которых будет способствовать решению поставленной задачи.

Как известно, научно обоснованный выбор композиций для получения материала с заданным фазовым составом базируется на изучении диаграмм состояния систем фазообразующих оксидов. Анализ и использование этих данных в ходе физико-химических исследований позволяют:

- осуществлять прогноз условий образования жидкой фазы при термообработке материала;
- производить оценку динамики ее накопления в заданных температурных условиях;
- определять условия образования кристаллических фаз, формирующих заданный фазовый состав материала;
- оценивать технологичность проектируемых композиций с точки зрения воспроизводимости фазового состава продуктов обжига, определяющего свойства материала;
- судить о соответствии температур фазовых превращений (плавления, кристаллизации) условиям ведения технологического процесса.

В то же время при использовании диаграмм состояния оксидных систем для проектирования составов сырьевых композиций должны быть учтены различия между идеальными (равновесными) и реальными практическими условиями производства. А именно: наличие примесей в составе природных сырьевых материалов, способных влиять на фазовые равновесия основных компонентов технологической смеси, а также незавершенность процесса формирования фазового состава материалов в производственных условиях, зависящего не только от температуры, но и от времени термообработки.

Решение технологических задач связано с многокомпонентными системами, большинство которых не изучалось, или исследованы недостаточно. Среди четырехкомпонентных систем, представляющих интерес для технологии плотноспеченных керамических материалов разного функционального назначения, особенное значение имеет система $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, которая является основой для создания тонкокаменной керамики, в т.ч. различных видов фарфора. Составляющие ее трехкомпонентные подсистемы изучались Дж.Шером, Н.Боуном, Э.Осборном, А.Муаном, Дж. Мореєм и др. учеными [1]. Данные о строении этих систем получены для областей, представляющих интерес для геологии, поскольку включают распространенные в природе минералы, входящие в состав пегматитов, гранитов, нефелин-сиенитов и других фельдшпатоидных пород. Высокощелочные области представленных систем до сих пор не изучены.

Очевидной особенностью многокомпонентных систем являются сложные межфазовые взаимодействия, которые трудно отразить графически. На сегодняшний день при исследовании таких систем принято пользоваться методом разбиения на элементарные политопы. При этом необходимым является установление количества сосуществующих фаз, количества элементарных тетраэдров, в которых присутствует каждая из фаз, нахождение относительных длин всех коннод системы, соединяющих сосущест-

вующие фазы, а также определение относительного объема и степени асимметрии элементарных тетраэдров. В свою очередь, анализ свойств кристаллических фаз, таких как температура плавления, твердость, химическая стойкость, ТКЛР, показатель преломления, и др. позволяет выбрать при проектировании составов оптимальную область для получения заданного комплекса эксплуатационных характеристик синтезируемого материала.

Первая попытка изучения системы $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ принадлежит академику АН УССР А.С.Бережному [2], который отмечал возможность изменения ее субсолидусного строения с появлением новых данных о термодинамических характеристиках фаз, слагающих систему. С использованием современных термодинамических констант нами было уточнено строение этой системы в области, ограниченной соединениями $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, $K_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot 3SiO_2$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, SiO_2 . При этом установлено существование трех новых элементарных тетраэдров: $NAS_6-KS_4-NS_3-KAS_6$ (№ 67), $NAS_6-KS_4-NS_3-S$ (№ 68), $NAS_6-KS_4-KAS_6-S$ (№ 69), для которых определены геометро-топологические характеристики и температуры эвтектик, которые позволяют предположить активное образование расплава в температурном интервале

$1100 \div 1200$ °С, соответствующем условиям термообработки энергоэффективных плотносеченных керамических материалов. Величина степени асимметрии данных тетраэдров свидетельствует о технологичности принадлежащих им композиций, с точки зрения точности дозировки компонентов, что является гарантией соответствия проектируемого состава материала концентрационной области элементарного тетраэдра и, следовательно, воспроизводимости фазового состава и свойств продуктов термообработки. Созданная 3D модель строения субсолидусной части вышеуказанной области системы и топологический граф взаимосвязи тетраэдров, представлены на рис. 1.

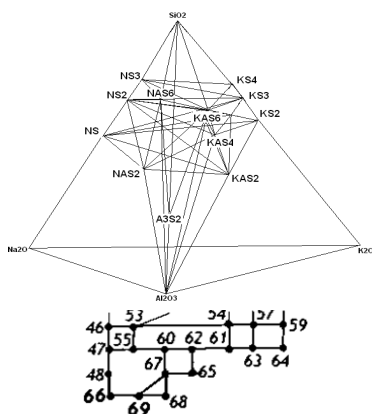


Рис. 1 – 3D модель субсолидусного строения и топологический граф исследуемой области системы

Полученные данные были использованы нами для построения сечений системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с содержанием $\text{SiO}_2 = 60, 65, 70$ масс. %, поскольку именно эта область системы является, на наш взгляд, наиболее перспективной для разработки составов плотноспеченных керамических материалов разного функционального назначения (рис.2). Проверка правильности построений производилась петрографических и рентгенофазовых исследований, в т.ч. метода внутреннего стандарта для количественно-фазового анализа.

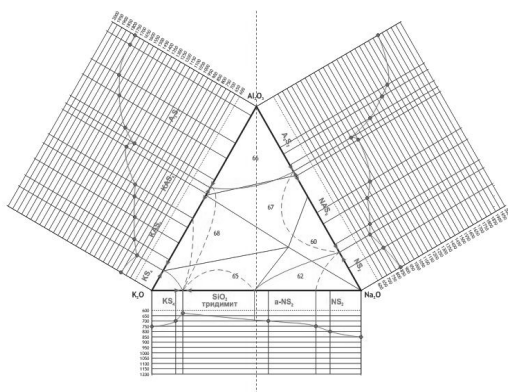


Рис.2 – Сечение системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при $\text{SiO}_2 = 70$ масс. %

На основе изучения строения четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, анализа геометро-топологических характеристик и эвтектических температур элементарных тетраэдров данной системы, установлено, что проектирование композиций для получения материалов с максимальной степенью спекания и повышенным содержанием муллитовой фазы, должно происходить в пределах элементарного тетраэдра $\text{A}_3\text{S}_2-\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$ в области, примыкающей к грани $\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$. Данная область характеризуется наличием значительного количества эвтектик: бинарных (между альбитом NAS_6 и лейцитом KAS_4 (1075 °C), между лейцитом KAS_4 и кварцем SiO_2 (1150 °C), между ортоклазом KAS_6 и кварцем SiO_2 (990 °C) между альбитом NAS_6 и кварцем SiO_2 (1062 °C)); тройных (между лейцитом KAS_4 , ортоклазом KAS_6 и муллитом A_3S_2 , (1140 °C), между муллитом A_3S_2 , альбитом NAS_6 и кварцем SiO_2 (1050 °C), между ортоклазом KAS_6 , муллитом A_3S_2 , и кварцем SiO_2 (985 °C)) и четырехкомпонентной (между муллитом A_3S_2 , альбитом NAS_6 , ортоклазом KAS_6 и кварцем (1039 °C)).

Учитывая, что эксплуатационные свойства плотноспеченных керамических изделий во многом связаны с развитием стекловидной фазы, в дальнейшем изучался процесс образования расплава с использованием физико-химического анализа систем оксидов, входящих в состав проектируемых материалов. Предложенный способ проектирования составов композиций для получения плотноспеченной керамики заключается в изучении поведе-

ния при нагревании реальных поликомпонентных объектов путем моделирования их плавления и фазообразования с использованием комплекса диаграмм состояния элементарных тройных подсистем, формирующих рассматриваемую многокомпонентную систему. Этот же метод был использован нами ранее для прогнозной оценки флюсующей способности кварц-полевощпатовых материалов в конкретных условиях термообработки различных видов плотноспеченных керамических материалов [3].

Выбор состава композиций для получения конкретных видов плотноспеченных материалов базируется на анализе температурной зависимости количества расплава, образующегося в заданных условиях термообработки. Такой подход позволяет оценить динамику накопления расплава при повышении температуры термообработки сырьевых композиций и еще до проведения эксперимента выбрать те из них, в которых будет образовываться необходимое для достижения максимального уровня спекания материала и обеспечения конечных свойств изделий количество жидкой фазы. В дальнейшем полученные данные были использованы для выбора наиболее эффективных плавней и проектировании составов масс при разработке энергосберегающих технологий получения плотноспеченных керамических материалов разного назначения: керамогранитной плитки, дорожного и стенового клинкера, хозяйственно-бытового, санитарно-технического и химически стойкого фарфора, свойства которых удовлетворяют требованиям действующих стандартов.

Таким образом, наш опыт демонстрирует возможность создания энергоэффективных плотноспеченных материалов при проектировании их составов с использованием данных о строении систем фазообразующих оксидов. Применение такого подхода позволило нам получить материалы с максимальной степенью спекания и заданным фазовым составом, обладающих комплексом высоких эксплуатационных и эстетических свойств, при снижении температуры обжига на 100÷150 °С и сокращении продолжительности термообработки по сравнению с традиционными режимами.

Список литературы:

1. Минералы. Диаграммы фазовых равновесий: справочник. – М.: Наука, 1974. – Вып. 1: Фазовые равновесия, важные для природного минералообразования /сост., Лапин В.В., Овсянников Н.И., отв. ред. Чухров Ф.В. – 514 с.: ил.
2. *Бережной, А. С.* Многокомпонентные щелочные оксидные системы / А.С.Бережной. – К.: Наукова думка, 1988. – 196 с.: ил.
3. *Федоренко, О. Ю.* Експрес-оцінка технологічних властивостей кварц-полевощпатових матеріалів в керамічному виробництві / О.Ю.Федоренко, М.А.Чиркіна, К.М.Фірсов // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка, 2009. – № 1(31). – С.49–52.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАВИКОВОГО ШПАТА НА ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДАХ

Черкасов А.В. канд. техн. наук, доцент,

Мишин Д.А., канд. техн. наук,

Лугинина И.Г., д-р техн. наук

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова

На современном этапе развития большое значение приобретают экономия топлива и электроэнергии при производстве строительных материалов. В связи с этим важно изыскивать пути снижения себестоимости продукции, уменьшения энергозатрат, использования минерализаторов.

Минерализаторы могут образовывать промежуточные соединения и частично входить в состав вновь образуемых минералов, влияя на их гидратационную активность и, в конечном счете, на физико-химические свойства. Одним из наиболее активных минерализаторов является плавикový шпат CaF_2 .

Фторсодержащие минерализаторы снижают температуру образования основного эвтектического расплава на 80-150 °С, вязкость клинкерного расплава, что способствует быстрому образованию и росту кристаллов алита [1].

В связи с возникшим дефицитом цемента на территории Российской Федерации и стран СНГ многие заводы ищут пути увеличения производственных мощностей для удовлетворения возросшего спроса. Одним из вариантов является использование минерализаторов спекания портландцементного клинкера. Плавикový шпат, в зависимости от технологических и сырьевых условий, позволяет повысить производительность вращающихся печей на 4-15%, снизить расход топлива на 4-5% и повысить качество цемента. Вместе с тем, использование данного вида минерализаторов, затруднено в результате некоторой его «капризности» - фторсодержащие минерализаторы, согласно исследованиям Лугининой И.Г., «чувствительны» к первичному контакту [2]. Фторсодержащий минерализатор реагирует в первую очередь с карбонатом кальция. Зачастую на заводах это трудно осуществить и минерализатор дозируется в сырьевую мельницу вместе с глиной и корректирующими добавками.

В настоящее время большинство отечественных цементных заводов не используют минерализаторы, аргументируя данное обстоятельство

ство высоким качеством исходного сырья для производства цементного клинкера. И лишь небольшая часть цементных заводов, расположенных в Сибири, вводит в состав сырьевого шлама фторсодержащий минерализатор, преимущественно в виде руды или концентрата плавикового шпата. Использование минерализаторов практически на любом заводе может стать эффективным рычагом по снижению себестоимости выпускаемой продукции.

С 2005 года ООО «Топкинский цемент» стабильно обеспечивает ввод флюоритовой руды в сырьевую смесь в количестве 0,10% по F-иону. При применении плавикового шпата в качестве минерализатора при обжиге клинкера на предприятии были получены следующие результаты:

- производительность печей увеличилась на 2,8% (с 71,5 т/ч до 73,5 т/ч);
- удельный расход топлива снизился на 4,7% (с 200,0 кут/т клинкера до 190,7 кут/т клинкера);
- удельный расход электроэнергии при помоле клинкера снизился с 35,0 кВт-ч/т клинкера до 32,3 кВт-ч/т клинкера.

Кроме увеличения производительности вращающихся печей, снижения удельного расхода топлива и электроэнергии при помоле клинкера с использованием плавикового шпата были достигнуты и другие положительные эффекты:

- стабилизация работы вращающихся печей;
- улучшение грануляции клинкера;
- гранулы стали более пористыми, что оптимизировало работу цементных мельниц;
- отмечено повышение активности клинкера на 2-3 МПа.

Ввод плавикового шпата в количестве 0,4-0,7% фторида кальция (в пересчете на клинкер) позволил увеличить и производительность печей ОАО «Красносельскстройматериалы». Плавиковый шпат вводили в сырьевую мельницу домола. Обжиг шлама происходил в печах $\varnothing 5 \times 150$ м производительностью 53 т/ч на бездобавочном шламе. При вводе фторида кальция удалось поднять производительность печи на 1,0-1,5 т/ч (при вводе 0,7% CaF_2) без увеличения расхода топлива. Качество цемента при этом не изменилось.

Согласно представленным данным на эффективность использования плавикового шпата относительно низка, если сравнивать с данными 50-60-х годов прошлого столетия [3]. Вероятно, это связано с возросшей циркуляцией щелочей в длинных вращающихся печах, оснащенных более эффективными пылеулавливающими фильтрами, которые более

полно улавливают тонкодисперсные частицы щелочных соединений. Уловленная пыль возвращается обратно в печь за цепную завесу, либо с горячего конца печи, что и обеспечивает циркуляцию щелочных соединений.

Фторсодержащие минерализаторы необходимо вводить, если на заводе используется трудно спекающееся сырье и имеются крупнокристаллические кварцевые включения. В данном случае минерализатор позволяет обжечь трудноспекающиеся смеси и даже увеличить активность цемента, как например это замечено на ООО «Топкинский цемент».

Список литературы:

1. *Лощинская, А. В.* Интенсификация процессов обжига цементного клинкера. / А. В. Лощинская // – М.: Стройиздат. – 1966. – 174 с.
2. *Лугинина, И. Г.* Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов / И. Г. Лугинина //– Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – Ч. 1. – 240 с.
3. *Мишин, Д. А.* Эффективность действия минерализаторов в присутствии щелочных соединений при обжиге портландцементного клинкера / Д. А. Мишин // ИнформЦемент. – 2011. – № 2(32). – С. 78–81.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА НА ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Черкашина Н.И., аспирант

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

В настоящий момент одна из проблем космического материаловедения – это разработка материалов для элементов космического аппарата, находящихся на внешней его стороне из различных полимерных композитов и нанокompозитов. Разработанные материалы должны обеспечивать требуемый уровень стойкости композитов к экстремальным факторам космического пространства при лучших габаритно-весовых характеристиках по сравнению с традиционно используемыми, обладать большим «временем жизни».

Одним из опасных факторов космического пространства в области атмосферы Земли с точки зрения повреждающего воздействия на материалы космического аппарата (КА) является воздействие электромагнитного излучения Солнца. Данная работа посвящена изучению воздействия вакуумного ультрафиолета (ВУФ) на полимерные композиционные материалы на основе полистирольной матрицы.

Были проведены испытания материалов на стойкость к воздействию вакуумного ультрафиолетового излучения (ВУФ) длиной волны λ равное 115 нм. Перед испытанием образцы прошли кондиционирование – вакуумное обезгаживание при температуре 80 °С в течении 1 часа.

Испытания проводились в специализированной установке для технологических и специальных испытаний образцов из полимеркомпозитов в условиях приближенных к околоземному космическому пространству (рис. 1):

- вакуум (давление не более 0,5 мм рт. ст.)
- температура -190 °С до +160 °С,
- ионизирующее излучение (вакуумный ультрафиолет с длиной волны $\lambda = 115$ нм, облученность 0,5 Вт/м²).

Измерение характерных показателей материалов после облучения проводились в воздушной среде. При этом, если температура при облучении была ниже 93 °С (температура стеклования полистирола), образцы нагревали до 93 °С и выдерживали в течении 30 минут до снижения вакуума. Показатели по потере массы образцов до и после эксперимента определяли через каждые 3 часа по ГОСТ Р 50109–92 «Материалы не-

металлические. Метод испытания на потерю массы и содержание летучих конденсирующихся веществ при вакуумно-тепловом воздействии».

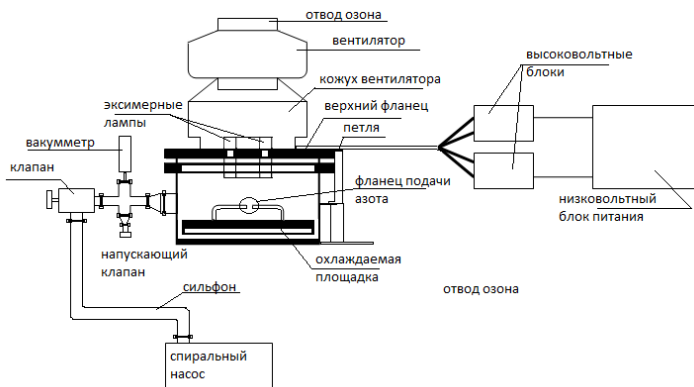


Рис. 1. Схема специализированной установки для технологических и специальных испытаний образцов из полимеркомпозитов в условиях приближенных к околоземному космическому пространству

Данные по потерям массы при комнатной температуре (20 °С) представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1

Потеря массы полимерных композиционных материалов в специализированной камере при комнатной температуре

Композит	Потеря массы под действием ВУФ от первоначальной, %				
	Время облучения, ч.				
	3	6	9	12	15
ПС	0,250	0,053	0,065	0,065	0,065
ПС×Al ₂ O ₃ 50%×50%	0,026	0,036	0,056	0,068	0,072
ПС×кремнегель 50%×50%	0,121	0,219	0,247	0,268	0,274
ПС×SiO ₂ (аморф) 50%×50%	0,304	0,527	0,706	0,912	0,974

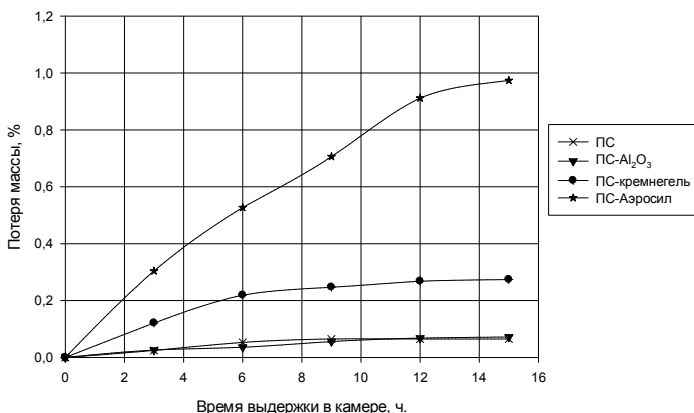


Рис. 2. Изменения потери массы композитов при облучении ВУФ от времени облучения

Анализ полученных данных по потерям массы композитов после воздействия ВУФ при обычной температуре показал стойкость материалов к воздействию данного вида ионизирующего излучения. По внешнему виду образцы не изменили своих геометрических параметров. Потеря массы всех образцов не превышает 1 %, т.о. по данному показателю материалы соответствуют ГОСТ Р 25645.338–96 «Материалы полимерные для космической техники. Требования к испытаниям на стойкость к воздействию вакуумного ультрафиолетового излучения».

Наилучшие результаты (наименьшую потерю массы) показали композиты из чистого полистирола и материалы, наполненные высокодисперсным оксидом алюминия. Через 9 часов прекратилась потеря массы полистирольных образцов без наполнителя, максимальное значение которой достигло 0,065 %. Максимальная потеря массы композитов с наполнителем из модифицированного оксида алюминия составила 0,072 %.

Наихудшие результаты показали полимерные композиционные материалы на основе полистирольной матрицы и наполнителей – кремнегеля и аморфного оксида кремния. Композиты содержащие до 50 % кремнегеля теряют до 0,274 % по массе, а материалы содержащие 50 % оксида кремния до 0,974 % по массе. Изучив все полученные результаты для дальнейших исследований влияния ВУФ на материалы при по-

вышенных температурах выберем композиты содержащие такие наполнители, как кремнегель и оксид алюминия.

Данные по потерям массы композитов с кремнегелем при повышенной температуре (более 100 °С) представлены на рисунке 3.

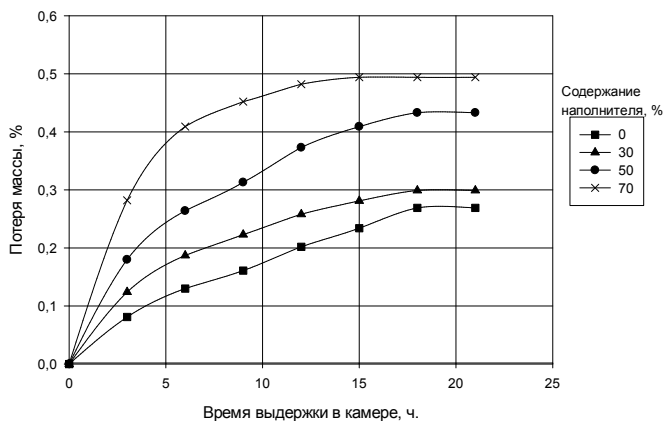


Рис. 3. Изменения потери массы композитов с кремнегелем при облучении ВУФ от времени облучения при повышенной температуре

Анализ полученных данных по потерям массы композитов после воздействия ВУФ при повышенной температуре показал следующие результаты. По внешнему виду образцы, содержащие до 50 % наполнителя изменили свои геометрические параметры. Образец из чистого полистирола полностью потерял свою форму. Неизменным (по геометрическим параметрам) оказался образец содержащий 70 % кремнегеля. Потеря массы всех образцов не превышает 1 %, по данному показателю материалы соответствуют ГОСТ Р 25645.338–96 «Материалы полимерные для космической техники. Требования к испытаниям на стойкость к воздействию вакуумного ультрафиолетового излучения».

Изучив все полученные результаты для дальнейших исследований влияния ВУФ на материалы при пониженных температурах выберем композит, содержащий 70 % кремнегеля.

В настоящее время проводятся эксперименты по воздействию криогенных температур на разработанные композиты.

СОВРЕМЕННОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И РЕШЕНИЯ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

**Чижов П.С.,
Перекопайко Н.А.,
Евтушенко Е.Г.**
ООО «Термо Техно»

Современные исследования природных минералов и искусственных объектов требуют привлечения широкого спектра аналитических методов и подходов. Внедрение современных технических решений, представленных в оборудовании компании «Термо Техно», позволяет повысить точность и экспрессность анализа, применение новейших методов обработки данных – определить ранее недоступные для изучения характеристики образцов. Так, рентгенофлуоресцентные спектрометры «Thermo ARL» (ARL OPTIM'X, ARL PERFORM'X, ARL 9900 WS) позволяют определять содержание практически всех элементов Периодической системы (от Be до трансурановых элементов) в диапазоне 0.1 ppm – 100%. Кроме того, новейшая разработка корпорации Thermo Fisher Scientific рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL PERFORM'X сочетает элементный анализ и локальный анализ образца с картированием поверхности.

Анализ дифракционных данных (как с прибора ARL 9900 Workstation, так и с дифрактометра ARL X'TRA) методом Ритвельда позволяет проводить точный количественный рентгенофазовый анализ кристаллической составляющей, а уникальный метод $k\alpha$ - определять абсолютные содержания кристаллических фаз в смеси. При этом использование энергодисперсионного детектора позволяет отказаться от применения β -фильтров и монохроматоров и перейти к электронной дискриминации $K\beta$ -излучения, белой части спектра и флуоресцентного шума. Для прецизионного анализа кристаллических структур минералов (включая композитные и модулированные структуры) «Термо Техно» предлагает монокристалльный дифрактометр STOE IPDS II с 2D Image Plate детектором.

Дополнительно микроструктура образцов может быть охарактеризована методами эталонной порозиметрии («Porotech») и малоуглового рентгеновского рассеяния (Anton Paar SAXSess).

Анализ размера наночастиц в коллоидных растворах может выполняться как методом динамического светорассеяния (DLS) на прибо-

ре Brookhaven 90Plus, так и недавно появившимся методом NTA (Nanoparticle Tracking Analysis) на приборе Nanosight LM10. Последний метод обладает несомненным преимуществом, заключающимся в его высоком разрешении по отношению к отдельным фракциям наночастиц, а также возможностью измерения концентрации наночастиц. При анализе концентрированных суспензий неорганических наночастиц (например, добавок для лакокрасочной и косметической промышленности) использование рентгеновской дифракции (XRD) позволяет определять «первичный» размер частиц (размер ОКР), что совместно с данными гидродинамических методов (DLS или NTA) позволяет судить о степени агрегации наночастиц.

Перенесение подхода концентрирования дисперсных систем с использованием фильтрующих элементов на область разбавленных суспензий наночастиц открывает возможность всестороннего анализа таких систем с использованием комбинации методов DLS, NTA, XRF, XRD.

Наша компания обеспечивает техническую и аналитическую поддержку пользователей, активно развивает новые формы сотрудничества в части совместной разработки новых аналитических методов, создания и утверждения методик анализа, подготовки соответствующего программного обеспечения, а так же уделяет огромное внимание обучению специалистов в области рентгеновской флуоресценции и дифракции с привлечением сотрудников ведущих научно-образовательных комплексов России.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРОВНЫХ СВЕТЛОКРАШЕННЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕЙ ДЛЯ ПОРОШКОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Шалыгина О.В., канд. техн. наук, доцент,
Одинцова А.П., студент
*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»*

В настоящее время в связи с нарастающей конкуренцией среди производителей различной бытовой техники, в частности эмалированных газовых и электрических плит, во многих странах мира большое внимание уделяется усовершенствованию технологий их производства и повышению уровня эксплуатационных, технологических и декоративных характеристик готовых стеклоэмалевых покрытий.

Цель данной работы заключалась в установлении возможности получения покровных светлоокрашенных стеклоэмалей для их нанесения по энергоресурсосберегающей порошковой электростатической технологии, получившей международное название POESTA (Powder Electrostatic Application), на стальные детали бытовой техники, в частности на детали газовых и электрических плит.

На сегодняшний день в Украине эмалирование бытовых газовых и электрических плит по технологии POESTA проводится на предприятиях ОАО «Грета» (Дружковский завод газовой аппаратуры) и ОАО «ДЗГиЭБА» (Донецкий завод газовой и электрической аппаратуры, ПАО «Норд»), которые применяют покровные стеклоэмали импортного производства. Это вызвано отсутствием в Украине специальных марок стеклоэмалевых порошков, предназначенных для нанесения их по порошковой электростатической технологии.

POESTA – энергоресурсосберегающая технология электростатического нанесения тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков, которая позволяет получать высококачественные покрытия для эффективной антикоррозионной защиты стальных деталей и обеспечения различных эксплуатационных и декоративных характеристик бытовой техники и оборудования:

- газовых и электроплит;
- микроволновых печей;
- баков водонагревателей;
- пластин теплообменников;

- архитектурно-строительных элементов и др.

Преимущества технологии POESTA по сравнению с традиционной шликерной:

- Практическая безотходность – полная рекуперация стекломалевок порошков;
- Уменьшение энергозатрат на 40% за счет сокращения количества технологических операций;
- Полная автоматизация производственных процессов;
- Уменьшение в 2-3 раза производственных площадей;
- Уменьшение брака готовых изделий с 7 до 1-2%;
- Высокий уровень экологичности процесса – отсутствие сточных вод.

Основные проблемы, которые возникают при реализации этой технологии и объясняют отказ многих предприятий от перехода к ней, заключаются в значительных затратах на специальное помольное оборудование для производства тонкодисперсных порошков с гидрофобным капсулянт, сложные автоматизированные линии, фритты и порошки специальных составов.

Требования к тонкодисперсным стекломалевок порошкам для технологии POESTA и светлоокрашенным покрытиям из них:

- Высокие значения собственного удельного электросопротивления $\rho \geq 10^8$ Ом·м, что обусловлено особенностями технологии POESTA;
- Легкоплавкость – температура обжига покрытия 820-830 °С;
- Химическая стойкость (класс А) и термостойкость – согласно ГОСТ-10798;
- Сочетание по плавкостным характеристикам и значениям поверхностного натяжения с грунтовой эмалью;
- Постоянство заданных цветовых характеристик готовых покрытий.

В соответствии с задачами нашей работы было выбрано следующее направление исследований:

- Выбор фритт-аналогов известных составов и установление их физико-химических характеристик;
- Разработка состава стекломатрицы-основы для синтеза светлоокрашенных покровных стекломалеек со значениями собственного удельного электросопротивления $\rho \geq 10^8$ Ом·м и температурой обжига покрытия $T_{обж.} = 820-830^\circ\text{C}$;
- Выбор механизма окрашивания стекломалевок покрытий, полученных по порошковой электростатической технологии;

- Разработка составов окрашивающих комплексов для получения стекломалевок покрытий, соответствующих Международной классификации цветов RAL 1002, 1034 и 8024;
- Синтез экспериментальных составов покровных стекломалек заданных цветов;
- Исследование их электрических и плавкостных свойств;
- Выбор марки грунтовой эмали для двухслойного покрытия;
- Оценка качества и эксплуатационных свойств готовых покрытий.

Установление электрических свойств тонкодисперсных порошков фритт-аналогов проводилось в режиме нагрев-охлаждение 20 – 300 – 20 °С. Исследовали известные составы покровных стекломалек ЭСП-117 (белого цвета) и ЭСП-140 (кремовый цвет), которые используют для эмалирования посудных изделий по традиционной шликерной технологии, а также импортные фритты R1525 производства фирм «EmaFrite» (Словения) и EK180102 «Mefrit» (Чехия), составы которых неизвестны, так как являются коммерческой тайной. Установлено, что в качестве основы целесообразно выбрать фритту ЭСП-117, тонкодисперсный порошок которой имеет значения собственного удельного электросопротивления $\rho = 9,3 \cdot 10^9$ Ом·м. Составы R1525 и EK180102 обладают наибольшими значениями собственного удельного электросопротивления $\rho = 10^9 - 10^{10}$ Ом·м, а ЭСП-140, покрытие из которого характеризуется требуемым цветовым оттенком, наименьшим значением $\rho = 1,35 \cdot 10^9$ Ом·м.

Установлены плавкостные свойства фритт-аналогов. Полное растекание эмалевого расплава ЭСП-117 происходит уже при 800 °С, о чем свидетельствует график зависимости угла смачивания от температуры. Температура обжига покрытий ЭСП-117 составляет 820-830 °С, что отвечает требованиям предприятий-производителей данного вида продукции.

На основе выбранной стекломатрицы-основы с добавлением различных окрашивающих комплексов синтезированы три экспериментальных состава: ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3. Учитывая особенности порошковой электростатической технологии, окрашивание достигалось не введением пигментов на стадии приготовления шликеров, а применением ионного механизма окрашивания. Разработаны окрашивающие комплексы, в состав которых входят оксиды и соли металлов переменной валентности $K_2Cr_2O_7$, Cr_2O_3 , MnO_2 и Fe_2O_3 . Это дало возможность полу-

чить покрытия желто-бежевого, персикового и коричневого цветов, которые соответствуют значениям RAL 1002, 1034 и 8024 – рисунку.

Варку экспериментальных стеклоэмалевых фритт проводили в корундовых тиглях в лабораторной электрической печи с карбидокремневыми нагревателями с максимальной температурой варки 1250 °С и изотермической выдержкой 20-30 минут.

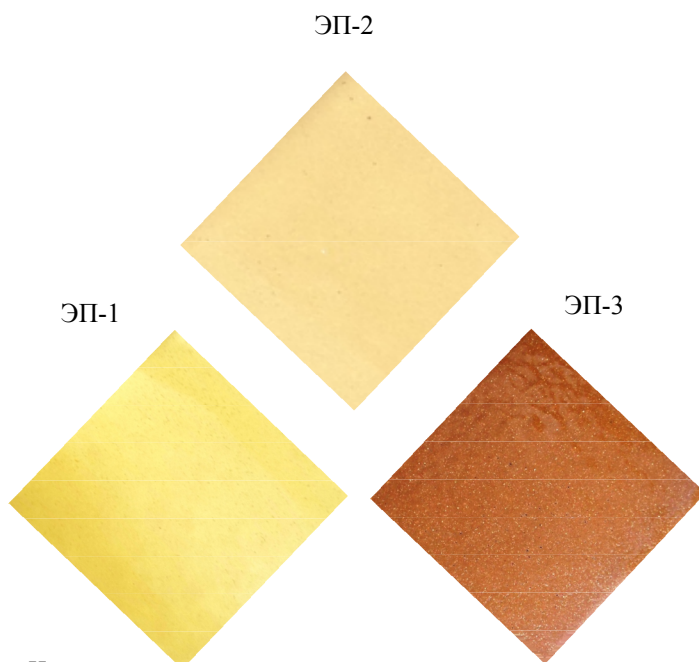


Рис. Цветовые характеристики покрытий экспериментальных составов

По установленным в режиме нагрев-охлаждение 20 – 300 – 20 °С значениям собственного удельного электросопротивления тонкодисперсных порошков экспериментальных фритт ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 сделан вывод о соответствии полученных стеклоэмалей требованиям технологии POESTA. Значения собственного удельного электросопротивления тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 до нагрева в

среднем составляют 10^6 Ом·м, а после нагрева до 300 °С и охлаждению до комнатной температуры – повышаются до 10^{11} Ом·м.

Плавокостные характеристики экспериментальных составов свидетельствуют о возможности применения покровных стекломалей ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 для получения по порошковой электростатической технологии покрытий на стальных архитектурно-строительных элементах или деталях плит. Смачивающая способность экспериментальных эмалей показывает полное растекание их расплавов на стальной подложке при температуре 800-820°С. Соответственно температура обжига готовых покрытий составляет 820-830°С. Установлено оптимальное сочетание экспериментальных покровных эмалей с разработанным ранее на кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ» грунтом DM-59 с температурой обжига 830-840°С.

Таким образом, разработана стекломатрица-основа для синтеза легкоплавких покровных стекломалей, которые характеризуются высокими значениями собственного удельного электросопротивления $\rho \geq 10^{10}$ Ом·м и температурой обжига готовых покрытий 820-830°С. Обоснован выбор ионного механизма окрашивания стеклофритт для POESTA и разработан окрашивающий комплекс, позволяющий регулировать цвета готовых стекломалевых покрытий путем изменения содержания красящих компонентов – оксидов и солей металлов переменной валентности $K_2Cr_2O_7, Cr_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3$.

Полученные по порошковой электростатической технологии POESTA экспериментальные покрытия с температурой обжига 820-830°С и заданными цветовыми характеристиками отвечают всем эксплуатационным и декоративным требованиям, которые предъявляются для архитектурно-строительных панелей и деталей бытовых газовых и электрических плит.

ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕРРОХРОМОВЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОКРОВНОЙ ЭМАЛИ ДЛЯ ЧУГУНА

Власова С.Г., канд. хим. наук, доцент,

Чипушганова А.М.,

Григорьев М.Н., студент

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

В настоящее время актуальными являются разработки по замене дорогостоящих сырьевых компонентов в производстве стеклоэмалей. Очень важно добавить в шихту глушитель, который бы обеспечил достаточные белизну и блеск, был нетоксичным и приемлемым по цене. Сегодня российские производители эмалированных чугунных ванн применяют для глушения покровной эмали, в основном, диоксид титана и фториды. При варке фритты такой эмали выделяется фтор, загрязняющий атмосферу и разъедающий огнеупоры печи. При этом титановые эмали имеют сильную заглуженность, обладают хорошим блеском и высокой степенью белизны. Такую белизну называют теплой, при малейшем нарушении технологического режима существует опасность выделения рутила, что дает желтый оттенок покрытию. Чтобы добиться холодной «медицинской» белизны, а также с целью удешевить фритту, на кафедре технологии стекла был разработан бесфтористый состав покровной эмали с заменой TiO_2 на SnO_2 , с использованием в качестве дополнительного глушителя пятиоксида фосфора. В результате получили эмалевое покрытие, имеющее хороший блеск, высокую степень холодной белизны, химическую устойчивость более высокую по сравнению с титановыми эмалями. Со временем, в результате исследований, совершенствуя состав оловянной эмали, добились удовлетворительной плавкости для нанесения пудровым способом.

Для нанесения на внутреннюю поверхность ванны были разработаны составы, включающие SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , B_2O_3 , K_2O с разным содержанием глушителей: SnO_2 добавляли от 6 до 10 мас.%, P_2O_5 уменьшали от 8 до 4 мас.%. Эмаль синтезировали в корундовых тиглях в силитовой печи при $1300^\circ C$ в течение 3 часов. В результате были получены образцы белого цвета разной степени заглуженности, лучшие из

которых (SnO_2 в количестве 8.5-9 мас.% и P_2O_5 - 5.5–6.0 мас.%) обладают блеском порядка 52-55 % и холодной белизной 80-85 %, согласуются по тепловым свойствам с чугуном марки СЧ-10, химически устойчивы.

На основе полученной эмали был разработан состав наружной эмали зеленого цвета с добавкой в шихту феррохромового шлака «Ларнит» - переработанного, тонкодисперсного материала. Он содержит большое количество оксидов-модификаторов, поэтому был добавлен в шихту вместо доломита и частично оксидов кремния и алюминия, оксид хрома Cr_2O_3 служит красителем для получения зелёного цвета.

Химический состав шлака (мас. %) представлен в таблице.

Сырье	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Cr_2O_3
Ларнит	26,1	5,12	47,1	13,38	1,16	5,95

Количество шлака варьировалось с тем расчетом, чтобы получить красивый зеленый оттенок и сохранить необходимые для покрытия свойства. При содержании оксида хрома в эмали 2,0 мас. % удалось добиться легкого авантюринового эффекта – выделения искрящихся чешуек кристаллического Cr_2O_3 . Цвет получился изумительный – зеленый с синим отливом и одновременно с «золотым» блеском! Исследованы тепловые свойства синтезированных образцов эмали, определены характеристические температуры. Покрытия исследовали также на химическую устойчивость.

Результаты исследований и теоретических расчётов показали, что использование феррохромного шлака «Ларнит» в качестве компонента шихты (Cr_2O_3 в количестве 1,5-2,0 мас.%) вполне возможно. В отечественной практике эмалирования чугуна неизвестно использование шихты подобного состава с получением редкого красивого зеленого оттенка.

Можно сделать вывод о целесообразности дальнейших исследований и испытаний полученных образцов эмалевых покрытий в заводских условиях, к тому же использование дешевых отходов и местного сырья вместо дорогостоящих красителей позволит экономить денежные средства.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННОГО ВЯЖУЩЕГО НА СВОЙСТВА БЕЗОБЖИГОВОГО ЗОЛЬНОГО ГРАВИЯ

**Капустин Ф.Л., д-р техн. наук, профессор,
Рыжкова И.В., аспирант**

*Уральский Федеральный Университет
имени первого президента России Б.Н. Ельцина*

Проблема обеспечения предприятий по производству бетонных и железобетонных изделий высокопрочным щебнем и гравием является наиболее актуальной для регионов на территории, которых нет месторождений высокопрочных горных пород, а перевозка заполнителей к месту их использования требует значительных затрат. По нашему мнению, решением данной проблемы является производство искусственных высокопрочных безобжиговых заполнителей, например безобжиговый зольный на основе золошлаковых отходов ТЭС. В.И. Мичкаревой для получения высокопрочного БЗГ в качестве вяжущих были использованы шлакопортландцемент и известь, А.М. Юдиной – портландцемент и строительный гипс. Однако их применение сопровождалось продолжительной предварительной выдержкой сырьевых гранул и тепловой обработкой БЗГ, который имел высокое водопоглощение (30-35 %) [1, 2]. Для его уменьшения использовали гидрофобные добавки или гранулы окатывали в портландцементе.

Безобжиговый зольный гравий (БЗГ) – искусственный пористый заполнитель, получаемый в виде гранул из предварительно увлажненной смеси золы-уноса ТЭС и минерального вяжущего с последующим твердением. Технология производства БЗГ в общем случае состоит из следующих операций: дозирование, смешивание компонентов, увлажнение смеси, формирование гранул требуемой крупности, их твердение при тепловлажностной обработке (ТВО) или в естественных условиях.

Цель исследования – изучить влияние состава и способа помола смешанного вяжущего на прочность БЗГ, применяемого в конструкционных бетонах.

В работе использовали следующие материалы: золу-унос Рефтинской ГРЭС от сжигания каменного угля Экибастузского бассейна (содержит до 93 % $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, является кислой и тонкодисперсной, удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{кг}$) (ЗУ); портландцемент ЦЕМ I 42,5Н производства ОАО «Сухоложскцемент» (ПЦ); отсев дробления

горной породы алюмосиликатного состава (ГП); доменный гранулированный шлак (ДГШ); сульфат натрия (Na_2SO_4) для ускорения твердения цемента.

Для изучения влияния состава и способа получения смешанного вяжущего на свойства золоцементного камня проводили отдельный и совместный помол его отдельных компонентов с последующим смешиванием их с ЗУ.

Смешанное вяжущее из ПЦ, ГП, ЗУ, или ДГШ готовили двумя способами: 1 способ – совместный помол ПЦ и ГП, 2 способ – раздельное тонкое измельчение ГП с последующим тщательным смешиванием в определенных количествах с остальными компонентами смешанного вяжущего.

БЗГ в лабораторных условиях получали в следующей последовательности: дозирование, приготовление смешанного вяжущего, смешивание компонентов в смесителе, гранулирование смеси в процессе которого смесь (смешанное вяжущее + ЗУ) окатывалась в гравий размером 5-20 мм, последующая ТВО с выдержкой при температуре 85°C в течение 6 часов (рис. 1).



Рисунок 1 – Безобжиговый зольный гравий

Установлено, что наибольшую насыпную плотность имел БЗГ на основе состава 4 с добавкой ГП, зерновой состав которого удовлетворяет требованиям ГОСТ 9757-90 (табл. 1).

Таблица 1 – Состав смеси и свойства сырцовых зольных гранул

№	Состав смеси, мас. %						Тонк. помол (ост на сите), мас. %	В/Т	Содержание фракций 5-20 мм, мас. %		Насыпная плотность кг/м ³	Точ. прочность Н/гранул
	Смешанное вяжущее			Составляющие смеси					5	20		
	ПЦ	ЗУ	ГП	ДГШ	ПЦ	ЗУ						
1	20	20	-	15	-	45	5	25,6	83,9	11,3	1040	3,2
2	20	-	15	-	-	65	8	25,0	90,3	4,7	990	2,1
3	20	-	15	-	-	65	20	24,2	94,5	5,5	960	4,0
4	-	20	15	-	20	45	8	26,8	89,9	5,8	1050	3,2
5	-	-	15	-	20	65	8	25,6	85,2	9,9	1020	2,1
6	-	-	25	-	20	55	30	26,8	93,5	6,5	995	1,6

С увеличением дисперсности состава 2 прочность сырцовых гранул снижается в 2 раза по сравнению с составом 3. Наибольшей прочностью обладают сырцовые гранулы состава 3 на смешанном вяжущем, полученным совместным помолом ПЦ и ГП по сравнению с составами 5 и 6 в которых смешанное вяжущее получали раздельным измельчением ГП с последующим тщательным смешиванием с остальными его компонентами.

Определение физико-механических характеристик БЗГ по ГОСТ 9758-86 показало (табл. 2), что повышенную прочность имеет БЗГ состава 3, полученного совместным помолом части смеси в количестве 15% ГП+20% ЗУ от общего веса до остатка на сите № 008 – 20 %. С увеличением дисперсности смешанного вяжущего состава 2 (остаток на сите № 008 – 8 %) прочность БЗГ снижается по сравнению с 3 составом (остаток на сите 20 %), с уменьшением удельной поверхности смеси наблюдается снижение водопоглощения. Прочность БЗГ состава 3 в 1,3 раза выше прочности БЗГ других составов. По ГОСТ 9757-90 полученный БЗГ имеет марку по прочности П300 и марку по насыпной плотности 900 (табл. 3).

Таблица 2 – Физико-механические свойства БЗГ

Свойства	Номер составов по таблице 1					
	1	2	3	4	5	6
Насыпная плотность, кг/м ³	1015	985	870	965	978	900
Предел прочности при сжатии в цилиндре, МПа	5,18	6,39	7,50	6,73	4,89	5,60
Водопоглощение, мас. %	2,18	4,25	4,20	3,82	5,00	4,6

Выводы

Исследовано влияние состава и способа получения смешанного вяжущего на прочность БЗГ.

Установлено, что при увеличении удельной поверхности смешанного вяжущего (остаток на сите № 008 – с 20 до 8 %) прочность заполнителя снижается. Совместный помол минеральной добавки с минеральным вяжущем в составе смешанного вяжущего способствует улучшению прочностных характеристик БЗГ в 1,3 раза по сравнению с помолем одного компонента смешанного вяжущего. По ГОСТ 9757-90 полученный БЗГ имеет марку по прочности П300 и марку по насыпной плотности 900.

Список литературы:

1. Мичкарева, В. И. Пористые безобжиговые заполнители для легкого бетона из пылевидных зол ТЭС / В. И. Мичкарева, М. Д. Спектор, А. А. Крайзер // Строительные материалы. – 1964. № 11. – С. 34-35.
2. Волженский, А. В. Безобжиговые искусственные заполнители для легких бетонов / А. В. Волженский, К. В. Гладких, А. М. Юдина // Строительные материалы, 1970. № 7. – С. 80-81.

ДЕКОРАТИВНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

**Карпачева А.А., канд. техн. наук, доцент,
Панова В.Ф., канд. техн. наук, профессор**

Сибирский государственный индустриальный университет

Расширение сырьевой базы стройиндустрии за счет широкого вовлечения вторичных минеральных ресурсов имеет первостепенное значение. Проблема переработки техногенных продуктов особенно важна для промышленного Кузбасса, в котором сосредоточены металлургические, угольные, энергетические предприятия. Комплексное использование местного сырья и отходов важно, так как оно связано с решением проблемы создания чистых городов за счет создания безотходных производств и экологически чистых промышленных технологий.

В Сибирском государственном индустриальном университете проводятся исследования по использованию техногенных отходов металлургических предприятий для получения декоративных строительных материалов. Отходы металлургического комплекса – это не только шлаки черной и цветной металлургии, используемые, например, для изготовления шлакопортландцемента, строительных растворов и бетонов, но и микрокремнезем, газоочистная пыль известкового производства, железосодержащая пыль, которые могут быть использованы в качестве пигментов, наполнителей, активирующих добавок.

На первом этапе стояла задача создания цветности растворов и бетонов. Цветность декоративных растворов и бетонов обеспечивается *введением окрашенного заполнителя*, цветного цемента или того и другого вместе. Введение искусственных цветных заполнителей приводит к значительным затратам из-за большого расхода заполнителей на единицу раствора или бетона. Более эффективным является использование цветного цемента, так как удельный расход его в составе фактурного слоя мал, а цветность оказывается достаточно интенсивной. *Цветные цементы* производятся путём добавки красящих пигментов в белый цемент. Пигменты, применяемые в строительных растворах и бетонах, должны обладать тепло-, свето-, атмосферо- и химической стойкостью, высокой красящей способностью и дисперсностью.

Исходным этапом развития производства декоративных цементам явилось *создание белого портландцемента*. Исследования показывают, что, для получения цемента белого цвета с коэффициентом белизны 80...90 %, содержание Fe_2O_3 в клинкере не должно превышать 0,35...0,5

%, а MnO – 0,005...0,015%. Минералогический состав клинкера для белых цементов колеблется в пределах: C_3S – 35...50 %, C_2S – 35...45 %, C_3A – 14...17 %, C_4AF – 0,9...1,4 %. Содержание в нём MgO не должно превышать 4,5 %. Установлено, что возможно перевести оксид железа (+3) в бесцветный оксид железа (+6), путем «закалки» – резкого одноступенчатого понижения температуры клинкера водой.

Исследования проводились на доменном шлаке ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат». Содержание железистых примесей Fe_2O_3 в нем доходит до 3,7 %. В процессе исследования шлак выдерживался перед грануляцией в ковшах от 0,5 до 2 часов.

Установлено, что даже после двух часов выдерживания шлак имеет вязкость, при которой возможна грануляция. Однако чем больше времени стоят ковши, тем большее количество затвердевшей массы остается на дне и на стенках ковша. При выстаивании шлакового расплава в ковшах более тяжелые фракции (а это в основном железистые включения) оседают, и грануляции можно подвергать только часть расплава, около 70-75 %. Оптимальное время выстаивания шлакового расплава составляет около 45 минут.

Рекомендовано оптимальное время выстаивания расплава – 30...45 минут, степень белизны граншлака составляет 65...70 %, т.е. такие материалы пригодны для производства цветных цементов и бетонов. Степень белизны шлака определена на колориметре по количеству отраженного света и составила до отбеливания 50...60 % (при выдержке расплава в ковшах в течение 15...20 минут), после отбеливания – 65...70 % (при выдержке расплава в течение 40...60 минут). Известно, что по степени белизны цемент делится на 1^{ий} сорт – 90...100 %; 2^{ой} сорт – 80...90 %; 3^{ий} сорт – 70...80 %. Для декоративных цементов допускается белизна 65...67 %.

Подкрашивание белого вяжущего пигментом является наиболее простым и доступным способом создания декоративных материалов. Были исследованы в качестве пигментов техногенные продукты, имеющие оттенки красного цвета, в частности, отход метизного производства (ОМП), а также порошок, полученный из боя кирпича; смесь молотого шлака и ОМП и классические пигменты (сурик, охра, ультрамарин, оксид хрома, пиролюзит).

Отход метизного производства в виде шлама образуется после нейтрализации кислых железосодержащих обработанных травильных растворов. После сушки шлама остается порошок красного цвета, характерный для гематита. Удельная поверхность материала составляет около $700 \text{ м}^2/\text{кг}$, насыпная плотность – $650 \text{ кг}/\text{м}^3$ в рыхлом состоянии.

Для изучения влияния наиболее широко распространенных пигментов различного цвета на интенсивность окрашивания, прочность, морозостойкость цементного камня и бетона применялся шлаковый цемент на отбеленном шлаке и обычный ШПЦ, которые смешивались с пигментами до полной однородности. Результаты показали, что средняя интенсивность цвета цементного камня может быть получена при относительно небольшом количестве пигмента (на отбеленном шлаковом цементе достаточно добавить 3...5 % пигмента, на обычном – 5...10 %), кроме охры, дающей слабую интенсивность окрашивания (таблица 1).

Установлено, что добавка пигмента в пределах до 6 % практически во всех случаях мало влияет на активность цемента, а в количестве до 10 % приводит к снижению активности на 35 % и более. ОМП дает высокую степень окрашивания в количестве до 5 % без снижения активности вяжущего и практически не влияет на морозостойкость.

Таблица 1 – Изучение интенсивности цвета вяжущего в зависимости от количества добавленного пигмента

Цвет	Интенсивность окрашивания	Пигмент	Содержание пигмента, %	
			в отбеленном шлаковом цементе	в обычном цементе
Зеленый	Слабая	Окись хрома	1	3
	Средняя		3	5
	Высокая		5	-
Коричневый	Слабая	Смесь сурика железного и пиролюзита	1	4
	Средняя		5	10
	Высокая		10	-
Синий	Слабая	Ультрамарин	1	3
	Средняя		3	5
	Высокая		5	8
Желтый	Слабая	Охра	5	10
	Средняя		10	15
Красный с коричневым оттенком	Слабая	Сурик железный или пиритные огарки	2	3
	Средняя		4	5
	Высокая		6	8
Красный	Слабая	Оксид метизного производства (ОМП)	2	3
	Средняя		3	5
	Высокая		5	8

Введение ОМП в качестве пигмента в декоративные растворы в количестве более 5 % вызывает снижение прочности. Изучено влияние количества пигмента на свойства растворов на различном песке (таблица 2). На каждый состав изготавливалось по 3 партии образцов (9шт.),

обработка результатов осуществлялась с использованием методики Стьюдента. Цвет образцов оценивался визуально.

Испытания проводились на образцах-балочках (4×4×16) см при соотношении компонентов шлаковое вяжущее : заполнитель как 1 : 3 и 1 : 3,5 по массе. В качестве заполнителя использовался доменный гранулированный шлак фракции менее 5 мм. После формования с применением виброуплотнения, образцы подвергались тепловлажностной обработке по режиму 3+10+3, после чего испытывались на прочность при сжатии. Образцы из шлакобетона имеют в изломе однородную структуру.

Таблица 2 – Состав и свойства декоративных растворов

Заполнитель	Кол-во пигмента (ОМП),%	Цвет	Нормальная густота НГ, %	Прочность после ТВО, МПа	Марка
Граншлаковый песок	0	Серый	25-27	22	200
Вольский песок	0	Бежевый	25-27	14,5	150
Дробленый шлаковый песок	0	Серый	25-27	27,4	250
Граншлаковый песок	2	Светло-розовый	25-27	19,98	200
	5	Розовый	27-29	15,08	150
	10	Темно-розовый	27-29	8,5	75
	15	Светло-красный	27-29	6,13	50

Установлено, что песчаный раствор без пигмента имеет прочность 14,5 МПа, на граншлаковом песке – 22 МПа, после введения пигмента в количестве от 2 до 15 % прочность при сжатии снижается соответственно до 20 МПа и до 6,1 МПа. Рекомендуемое оптимальное количество пигмента в виде ОМП составляет до 5 %, полученный цвет – розовый, марка изделий по прочности – 150.

ПРЕДПОСЫЛКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РЕЗИНОБИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

**Карпенко А.В., аспирант,
Духовный Г.С. канд. техн. наук, профессор**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г.Шухова*

В середине 80х годов прошлого века проблемой использования огромных запасов изношенных шин озаботились во многих странах мира. Основными странами, проводившими данные исследования стали США и СССР. Отличием стал кардинально разный подход к измельчению резиновых покрышек получению резиновой крошки.

Резиновая крошка представляет собой синтетический каучук, который на сегодняшний день имеет очень широкую область применения и признан ведущими специалистами мира, как высококачественный материал. Одной из многочисленных областей применения резиновой крошки являются дорожное строительство, она применяется как мелкий наполнитель асфальтобетона и как замена стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичного асфальтобетона. К сожалению, большого распространения в качестве модификатора вяжущего резиновая крошка не получила.

Физико-механические свойства резиной крошки, зависят как от типа сырья, так и от способа измельчения. В США в прошлом был широко распространен способ криогенного дробления резиновых покрышек. При низкотемпературной обработке изношенных шин дробление производится при температурах -60°C ... -90°C , когда резина находится в псевдохрупком состоянии. Результаты экспериментов показали, что дробление при низких температурах значительно уменьшает энергозатраты на дробление, улучшает отделение металла и текстиля от резины, повышает выход резины. Во всех известных установках для охлаждения резины используется жидкий азот. Но сложность его доставки, хранения, высокая стоимость и высокие энергозатраты на его производство являются основными причинами, сдерживающими в настоящее время внедрение низкотемпературной технологии. Однако недостатком такой крошки является ее гладкая поверхность типа «битое стекло», мелкая резиновая крошка, полученная низкотемпературным измельчением, слабо взаимодействует с дорожным битумом, то есть медленно набухает в нем и медленно происходит уменьшение размеров частиц. При введении в асфальтобетон криогенная крошка остается в неизменном

виде, в котором через некоторое время и выкрашивается. На данных момент применение криогенной крошки в дорожном строительстве запрещено.

«Сегодня» основным способом получения резиновой крошки является механическое измельчение покрышек. В основу технологии переработки заложено механическое измельчение шин с последующим механическим отделением металлического и текстильного корда, основанном на принципе "повышения хрупкости" резины при высоких скоростях соударений, и получение тонкодисперсных резиновых порошков размером до 0,2 мм путем экструзионного измельчения полученной резиновой крошки.

Принципиально новым стал способ измельчения покрышек с их частичной девулканизацией. Получают резиновый порошок по методу высокотемпературного сдвигового измельчения, основанного на одновременном воздействии на материал интенсивного сжатия, деформирования сдвигом и нагрева. В диспергаторе за счет воздействия высокой температуры и значительных сдвиговых усилий происходит не только измельчение материала до размеров 0,1–1,5 мм, но и частичная (дискретная) девулканизация резины, причем не только на поверхности всех частиц, но и по их глубине. При этом разрушается 15–30% всех межмолекулярных связей, а деструкции самих молекул практически не происходит. Вся частица состоит из микроблоков средним размером от 5 до 50 микрон, достаточно слабо связанных друг с другом. Такую частицу уже не надо дополнительно обрабатывать перед ее помещением в битум: в горячем битуме она достаточно быстро распадается на микро-, а затем и на наноблоки. Именно порошок, полученный по данной технологии, и был использован для проведения исследований по получению резинобитумного вяжущего.

Были проведены исследования, касающиеся необходимого количества резиновой крошки в битуме, а также технологии приготовления резинобитумного вяжущего, варьирующие температуру и время смешения. Как показали результаты, за счет выбора технологии, возможно получение резинобитумного вяжущего заданных свойств.

Свойства полученных резинобитумных вяжущих (РБВ) приведены в таблице 1, в сравнении с нормативными свойствами полимернобитумного вяжущего ПБВ 40, близкого по значению показателя условной вязкости (ГОСТ Р 52056 – 2003). Вяжущие РБВ1, РБВ2 и РБВ3 отличаются по времени и температуре приготовления.

Таблица 1

Основные показатели	ПБВ 40 (ГОСТ)	РБВ 1	РБВ 2	РБВ 3
Глубина проникания иглы, 0,1 мм: при 25°C	40	43	41	40
при 0°C, не менее	25	31	28	26
Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже	56	64	64	56
Растяжимость, см, не менее: при 25°C	15	15	13,7	18,6
Температура хрупкости, °C, не выше	-15	-19	-17	-18
Эластичность не менее, %	80	50	58	49

Нормируемые показатели ПБВ 40 по теплостойкости (температуре размягчения) и температуре трещиностойкости (температуре хрупкости) уступают соответствующим показателям для всех приведенных видов резинобитумного вяжущего. При этом данные вяжущие ниже требований ГОСТ для ПБВ 40 по показателю эластичности. Это можно объяснить неоднородностью макросистемы резинобитумного вяжущего, ввиду того что частицы резины в горячем битуме полностью не растворяются, в отличие от полного предварительного растворения полимера в пластификаторе перед введением в битум. РБВ представляет собой двухфазную систему частицы битум-резина.

Однако, по нашему мнению, наиболее важными являются свойства вяжущего, характеризующие его деформативность и трещиностойкость при отрицательных температурах, с учетом технологического и эксплуатационного старения вяжущего. Испытание резинобитумного вяжущего по методике «Суперпейв» на реомерте ВВР при испытании балочки на изгиб, показывает, что критической температурой поверхности автомобильной дороги вызывающей низкотемпературное трещинообразование для битума модифицированного резиной крошкой является температура -43°C . При этом резинобитумное вяжущее значительно медленнее накапливает деформацию, а, после снятия нагрузки, имеет меньшую величину остаточных деформаций, чем немодифицированный битум.

Испытания по методике «Суперпейв» подтвердили, что РБВ также менее подвержено усталостному и низкотемпературному трещинообразованию, и подтверждают возможность применения полученного резинобитумного вяжущего, которое удовлетворяет всем требованиям для производства и строительства долговечных асфальтобетонных покрытий в регионах расположенных во II –IV ДКЗ Российской Федерации.

ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ НА ПРИМЕРЕ ОТХОДА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ - ФОСФОГИПСА

**Касимов А.М., д-р техн. наук, профессор,
Решта Е.Е., аспирант**

*Украинский научно-исследовательский институт
экологических проблем УКриНИИЭП*

В конце XX и начале XXI вв. ускоренное развитие химической промышленности Украины на основе концепции экстенсивного производства привело к образованию крупнотоннажных промышленных отходов (ПО), накапливаемых в отвалах, терриконах, шламонакопителях (ШН). По мере развития и проявления отрицательных эффектов ШН проблема их экологического воздействия становится все более актуальной.

Накопители жидких отходов и шламов представляют собой источник гидродинамического воздействия на ОПС, приводя к изменению уровня подземных вод, что вызывает отрицательные явления в селитебной зоне.

Работа предприятий по производству минеральных удобрений сопровождается образованием крупнотоннажных отходов, объем которых достигает десятков млн т. Химическая промышленность генерирует широкую гамму ПО, которая занимает 4 место среди отраслей, существенно загрязняющих окружающую природную среду (ОПС).

Эксплуатация химических предприятий сопровождается загрязнением грунтовых вод. При неблагоприятных эколого-гидрогеологических условиях это загрязнение может охватывать площади до нескольких тысяч км² [1].

Загрязнение ОПС предприятиями химической промышленности является причиной ухудшения состояния здоровья населения [2].

Предприятия химической промышленности являются источниками многокомпонентных выбросов в окружающую природную среду химических примесей (контаминантов) I - II - III - IV классов опасности.

В атмосферном воздухе городов, наряду с выбросами, типичными для большинства городов (азота оксид и диоксид, углерода оксид и диоксид, серы диоксид, формальдегид, сажа, взвешенные вещества), содержатся специфические для вида химической промышленности загрязняющие вещества.

Например, цех серноокислотного производства предприятия «Крымский титан» (г. Армянск, АР Крым) выбрасывает такие вещества,

т/год: SO₂ – 3474; H₂SO₄ – 144; NO₂ – 1,046; CO – 3,6; S – 98,5; сажа – 0,065.

Выбросы химических предприятий оказывают неблагоприятное действие на растительный мир, что приводит к необратимым изменениям окружающего ландшафта в промышленных центрах. Вредные выбросы химических предприятий оказывают неблагоприятное воздействие на флору и фауну и приводят к изменению климата, нарушению круговорота веществ в природе.

Во многих химических производствах расходные коэффициенты сырья и материалов на 1 т целевого продукта составляют 3 - 4 т, превышая в ряде процессов 5 - 6 т. Основную массу ПО химических производств составляют неорганические отходы - вскрышные породы, хвосты флотации, фосфогипс, пиритные огарки, галитные отходы, осадки и шламы водоочистных сооружений и ряд других твердых продуктов [3].

Фосфогипс (ФГ) - отход производства минеральных удобрений, дисперсный материал серо-белого цвета, представленный агрегатами частиц, комками с межагрегатными пустотами. ФГ содержит примеси неорганических и органических соединений, водо-растворимых и нерастворимых, адсорбированных на поверхности кристаллов и встроенных в кристаллическую решетку. Кроме того, в ФГ могут содержаться радиоактивные вещества и радиоизотопные элементы (РЗЭ).

ФГ - пожаро- и взрывобезопасен, малотоксичен, IV класса опасности (КО), гигроскопичен, слеживается, плотность - 1,2 г/см³, содержание основных компонентов, % масс.: CaSO₄ -93, P - 0,1, влажность - 39,8 [4].

Образование ФГ в количестве 2,5 т на 1 т аммофоса при существующем процессе работы на апатитовом концентрате является рациональным. Но утилизация его в количестве 4,9 % от объема образования – неэффективна, требует решений по утилизации (обезвреживанию) уже накопленных отходов и снижению объемов образования ФГ на единицу выпускаемого аммофоса.

Содержание радиоактивных элементов и тяжелых металлов зависит от их концентрации в фосфатном сырье. Среднее содержание фторидов в зависимости от состава сырья составляет 0,05-0,4 % масс. Радиоактивность ФГ следует учитывать в каждом конкретном случае при выборе места складирования, и для определения возможностей его использования.

Влажный, а также свежесформованный ФГ, проявляет большую коррозионную активность. При сухом складировании ФГ (без предварительной нейтрализации) в газовую фазу выделяется в среднем 10 г фтора на 1 т ФГ; ~10 % фтора вымывается атмосферными осадками [5].

В настоящее время существует два основных направления удаления (ФГ): сброс в реки или моря и сооружение специальных отвалов на суше. ФГ используется в незначительном количестве в сельском хозяйстве для внесения в почву, в цементной промышленности при производстве цемента, при строительстве гаражей, складов, дорог, для изготовления теплоизоляционных материалов, в качестве пигмента, наполнителя бумаги и резины и др. При термической и химической переработке ФГ получают серную кислоту и некоторые соли [4,5].

Особый интерес ФГ представляет в районах, где отсутствует природное гипсовое сырьё и для заводов стройматериалов, расположенных вблизи химических заводов, которые имеют значительное количество ФГ.

Известен ряд примеров прямого использования ФГ в различных отраслях народного хозяйства без принципиальных технологий его подготовки. В частности, ФГ эффективен для мелиорации солончаковых и заболоченных почв, поэтому его часто использовали для этих целей на Юге Украины [6].

ФГ широко изучался авторами как сырьё для получения гипсового вяжущего. Использование ФГ в производстве изделий стройиндустрии, и для получения гипса строительного является одним из перспективных направлений в утилизации наиболее массового вида ПО предприятия. Нами разработаны технологические и аппаратурно-технологические схемы узла кондиционирования ФГ с целью дальнейшей утилизации путем изготовления вяжущих и получения ряда изделий для стройиндустрии.

Список литературы:

1. Утилизация твердых отходов/Т. 1. Пер. с англ. П/ред. Валсон. Д. - М.: Стройиздат. 1985. – 338 с.
2. “Тігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров’я населення”/ДСанПіН 2.2.7.029-99/ -К.: 1999. – 145 с.
3. Рыбалов А.А. Качество окружающей среды-методические подходы оценки//Экологическая экспертиза, №1, 2001. - С. 12-67.
4. Фосфогипс и его исследование. Под ред. Эвенчика С.Д., Новикова А.А. – М.: Химия. 1990. – 86 с.
5. Парфенов О.Г. Фосфорсодержащие удобрения и экология. – Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СОАНСССР, 1990. - С. 80-86.
6. Касимов А.М., Решта Е.Е. Новая технология утилизации фосфогипса для производства гипсовых вяжущих и изделий для стройиндустрии//Экология и промышленность. – 2011.-№3. – С. 90-93.

ТЕХНОГЕННЫЕ ПЕСКИ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФИБРОБЕТОНА

**Клюев А.В., аспирант,
Лесовик Р.В., д-р техн. наук, профессор**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В. Г. Шухова*

В настоящее время все более широкое распространение в строительстве получают мелкозернистые бетоны, армированные фибрами. Мелкозернистые бетоны, не содержащие крупного заполнителя, нашли применение при изготовлении тонкостенных железобетонных конструкций, армоцементных изделий, кладочных и отделочных растворов, а также для строительства укрепленных оснований дорожных одежд автомобильных дорог. Повышение эффективности производства мелкозернистых бетонов, отличающихся повышенным содержанием цемента, связано с использованием композиционных вяжущих, предельно низким водо-цементным отношением, обеспечением высокоплотного состава заполнителя, использованием техногенного сырья [2, 3].

На практике очень часто имеют место случаи, когда в районе строительства отсутствуют качественные крупные заполнители. Транспортировка щебня из других регионов часто на значительные расстояния, становится экономически не оправданной. В этом случае встает вопрос о целесообразности применения местных материалов, в том числе песков и отходов горно-обогатительной промышленности в качестве заполнителей бетонов. Одним из путей решения проблемы является широкое применение при изготовлении высококачественного бетона. Это объясняется, во-первых, тем, что месторождения песка встречаются чаще, чем скальных пород; а во-вторых, тем, что к настоящему времени, благодаря многочисленным исследованиям в России и многих зарубежных странах показано, что мелкозернистый бетон по качеству и долговечности не уступает обычному бетону, а по экономическим соображениям часто превосходит последний.

Утилизация отходов промышленности, которые, накапливаясь в отвалах, отчуждают огромные земельные площади и увеличивают техногенную нагрузку на окружающую среду, является актуальной задачей современного материаловедения. Промышленность строительных материалов занимает особое место при рассмотрении данного вопроса, так как именно она на сегодняшний день является единственной отраслью, которая уже сейчас способна широко и эффективно использовать отхо-

ды промышленности, решая при этом проблемы ресурсосбережения в строительстве и охраны окружающей среды.

При добыче и переработке полезных ископаемых образуются большие объемы отходов обогащения, складирование которых требует отвода значительных площадей, приводит к изменению рельефа, нарушению инженерно-геологических, гидрогеологических и эколого-геологических условий района размещения хранилища отходов.

Утилизация промышленных отходов является целесообразным не только с точки зрения охраны окружающей среды и высвобождения отчужденных земель, использовавшихся для их складирования, но и является важным ресурсом повышения эффективности производства строительных материалов за счет экономии тепловой энергии, снижения транспортных расходов и снижения себестоимости продукции в целом.

В ближайшее время в России, как и в других странах, наиболее распространенным материалом в строительстве будет бетон и его различные виды. Поэтому основное направление утилизации отходов промышленности видится именно за счет их применения в бетоне в виде заполнителя и компонента вяжущего.

В настоящее время большое внимание уделяется утилизации наиболее крупнотоннажных отходов – техногенных песков. Данные пески образуются преимущественно при добыче и обогащении рудных полезных ископаемых.

Техногенное сырье в большом количестве образуется при обогащении железистых кварцитов Лебединского, Стойленского, Коробковско-го и др. месторождений КМА. Результаты работ многих исследователей показали, что техногенные пески могут использоваться в различных материалах и конструкциях: цементных растворах и бетонах, асфальтобетонах, материалах автоклавного твердения и т. д. При этом полученные материалы не только не уступают материалам на природном сырье, но и превосходят их как по себестоимости, так и физико-механическим характеристикам.

Таким образом, можно констатировать, что использование таких крупнотоннажных отходов, как техногенные пески, не только необходимо с точки зрения комплексного использования природных ресурсов и улучшения экологической обстановки в регионе, но и является резервом для повышения эффективности и расширения сырьевой базы промышленности строительных материалов [4].

В качестве мелкого заполнителя в бетонах, как правило, применяются природные пески. Важнейшей характеристикой песка является зерновой (гранулометрический состав), который характеризуется моду-

лем крупности. В соответствии с ГОСТ 26633-91 в бетоне применяют, как правило, мелкие, средние и крупные пески ($M_{кр}$ от 1,5 до 3,25), допускается применять очень мелкие пески с $M_{кр} 1,0 - 1,5$ [1].

Особенностью геологических запасов песков в СНГ является преобладание месторождений мелкозернистых, в том числе полиминеральных, песков, не нашедших пока должного применения в технологии бетонных и железобетонных изделий. Имеются целые регионы, в которых нет запасов крупных кондиционных песков необходимых для производства бетона. Это государства Средней Азии, некоторые районы Казахстана, стран Балтии, около 90 % территории Российской Федерации. В связи с этим решение вопроса о разработке экономичных составов и энергосберегающих технологий производства бетона с использованием в качестве заполнителя местных материалов и отходов промышленности является актуальным.

Отсевы дробления – побочные материалы с крупностью зерен до 10 мм, получаемые при добыче и переработке горной породы или гравия на щебень с помощью дробильно-сортировочного оборудования. Отсевы дробления образуются в нерудной, горнорудной, камнеобработывающей и других областях промышленности [2].

Исследования по применению отсевов дробления в качестве мелко-го заполнителя бетона, которые проводили в различное время И.Н. Ахвердов, И.М. Грушко, С.С. Гордон, Е.И. Левина, Л.П. Легкая, С.А. Мышкова, М.Л. Нисневич, А.И. Полякова, А.Н. Рвачев, А.М. Шейнин, Р. Блэнкс, Г. Кеннеди, К. Такемура, Г.Р. Фернандес и др., показали возможность значительного расширения сырьевой базы мелкого заполнителя за счет применения отсевов дробления.

Сопоставляя свойства искусственных и природных песков, можно выделить основные принципиальные различия этих материалов. Первые имеют существенные различия по составу и свойствам исходных пород, форме зерен и шероховатости их поверхности, а вторые являются в основном кварцевыми, с правильной формой зерен и гладкой поверхностью. Искусственные пески имеют свежееобнаженную поверхность. В результате свойства последних – резко отличаются.

Исследованиями дисперсных промышленных отходов как мелких заполнителей бетонов занимались различные научные школы. Но, к сожалению, работы велись бессистемно. Обычно рассматривалась возможность использования отхода, как составляющего бетонной смеси. Детально не изучался минералогический состав, морфология поверхности, шероховатость, цементопотребность и другие важнейшие характе-

ристики техногенных песков. Больше всего работ посвящено исследованиям отсевов дробления традиционных скальных пород.

Рассмотрение требований, предъявляемых к дробленным пескам (пескам из отсевов дробления), в различных странах показывает, что положение ряда зарубежных стандартов отличается от требований отечественных нормативно-технических документов.

Применение отсевов дробления в бетонных смесях требует увеличения водосодержания, что может приводить к повышению расхода цемента в равнопрочных бетонах и ухудшению ряда строительно-технических свойств, снижению долговечности, повышению усадки и др. Это связано с большей удельной поверхностью отсевов дробления по сравнению с природными песками такого же зернового состава и высокой пустотностью. Шероховатая поверхность зерен искусственного песка дает наилучшее сцепление, а поэтому и водоцементное отношение для него может быть значительно выше, чем для речного песка, состоящего из гладких окатанных зерен кварца.

Особенностью отсевов дробления является угловатая форма зерен с высокоразвитой поверхностью, что способствует повышенной адгезии к ним цементного камня (рис. 1).

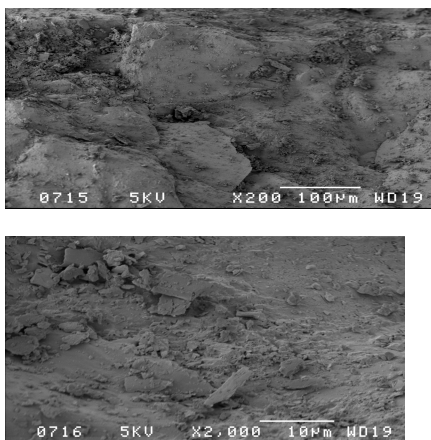


Рис. 1 Микрофотоснимки отсева дробления кварцитопесчанника

Для оценки возможности применения отсева кварцитопесчанника как сырья для производства фибробетона были разработаны составы мелкозернистого бетона с использованием в качестве заполнителя отсе-

ва дробления кварцитопесчаника. В качестве вяжущего применялся портландцемент Цем I 42,5Н.

В качестве армирующего материала была принята фибра стальная фрезерованная по технологии «VULKAN HAREX». Фибра производится из стальных заготовок (слябов) путем фрезерования по технологии немецкой фирмы Vulkan Harex. Длина фибры – 32 мм, ширина – 3,8 мм. Геометрические параметры фрезы обеспечивают: получение треугольного сечения фибры, две поверхности которого шероховатые и одна – гладкая, а также образование на концах фибры зацепов длиной 2 мм.

Широкое внедрение мелкозернистых бетонов с техногенными песками сдерживается отсутствием классификации и методологии использования этого нового для стройиндустрии сырья; недостаточно хорошо исследованы возможности создания композиционных вяжущих с применением техногенных песков, синтеза новообразований и деформативные характеристики бетонов.

Экономический эффект мелкозернистого бетона, армированного фиброй на основе техногенного песка по сравнению с тяжелым бетоном составляет 15%, за счет замены крупного заполнителя и снижения процента армирования сборных элементов конструкций. Причем, прочность полученных экспериментальных образцов того же порядка, что и тяжелого бетона.

Список литературы:

1. *Ахвердов, И.Н.* Основы физики бетона / И. Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. *Лесовик, Р. В.* Мелкозернистый сталефибробетон на основе техногенного песка для получения сборных элементов конструкций / Р. В. Лесовик, А. В. Клюев, С. В. Клюев // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. – Ч.3. – С. 140 – 143.
3. *Лесовик, Р. В.* Мелкозернистые бетоны на композиционных вяжущих и техногенных песках: дисс. ... д-ра техн. наук / Р. В. Лесовик. – Белгород, 2009. – 496 с.
4. *Черкашин, Ю. Н.* Мелкозернистые бетоны для энергетического строительства на обогащенных песках курской магнитной аномалии: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / Ю. Н. Черкашин. – Белгород, 2006. – 24 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРИРОДНОГО ГИПСОВОГО КАМНЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ГИПСОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Коровицын Д. А., аспирант,
Петропавловская В. Б., канд. техн. наук, доцент**
Тверской государственной технической университет

Использование отходов и побочных продуктов промышленности является одной из важнейших задач в области строительного производства. В последнее время все большее применение в технологии производства строительных материалов находят техногенные отходы различных отраслей промышленности – горнодобывающей, металлургической, керамической и других. На сегодняшнем уровне развития строительного материаловедения в условиях совершенствования способов получения традиционных материалов возможно шире использовать отходы промышленности, не отвечающие требованиям, предъявляемым к сырьевым материалам [1].

Многообразие вторичных ресурсов, по составу подчас не уступает, а иногда и превосходит по характеристикам добываемое минеральное сырье [2]. На рынке существует большое количество синтетических строительных материалов, производство которых не требует больших затрат, они дешевы и доступны для многих слоев населения. Но не все из них удовлетворяют нормам по экологической чистоте, безопасности, и долговечности. Использование в производстве строительных материалов – минеральных вяжущих и композиций позволяет повысить строительные-технические и эксплуатационные свойства возводимых зданий и сооружений [3].

Использование энергосберегающих технологий, исключая стадию получения минерального вяжущего из природного или техногенного сырья, позволяет значительно упростить технологический процесс получения традиционных видов строительных материалов, сократить энерго- и трудозатраты на их производство, а также вовлечь в строительное производство отходы добычи природных каменных материалов, камнепиления, не пригодных по своим физико-механическим характеристикам для получения вяжущих. Вовлечение в строительное производство широкого спектра имеющихся местных сырьевых ресурсов, как природного, так и техногенного характера позволяет значительно сократить потребление дорогостоящих в настоящее время традиционных минеральных вяжущих веществ, и в тоже время облегчить

техногенную нагрузку на природную среду за счет сокращения площадей, занимаемых отходами, и вредных выбросов, образующихся при их традиционной переработке.

Изделия на основе гипса заслуживают особого внимания, и могут удовлетворить сегодняшнего потребителя, желающего иметь безопасное и комфортное жилье [4,5]. Гипсовые материалы, получаемые непосредственно из техногенных отходов промышленности по негидратационной схеме твердения, могут составить конкуренцию многим современным строительным композитам [6,7]. По результатам радиационного анализа гипсовый отход керамического производства, как и природный гипсовый камень, имеет низкую удельную эффективную активность и относится к 1 классу, что гарантирует его экологическую безопасность. Уникальное химическое превращение двуводного гипса позволяет получать из него изделия с той же химической формулой, которая была заложена в природном минерале [8].

Структура гипсового камня, полученного при гидратационном твердении, характеризуется высокой пористостью, призматическими кристаллами дигидрата сульфата кальция, имеющими точечные контакты и тенденцию к их разрыву при небольших напряжениях [9]. В системе негидратационного твердения малые внутренние напряжения могут обеспечивать высокую прочность материала за счет значительно упрочнения единичных контактов при направленном подборе зернового состава сырьевых смесей [6].

Несмотря на то, что имеется достаточно теоретических и экспериментальных исследований, касающихся использования отходов в производстве строительных материалов, не всегда в достаточно полной мере используют их исходные свойства: дисперсность, агрегатное состояние, наличие химически активных фаз (способность к химическому взаимодействию, гидратации, твердению) и поверхностно-активных веществ. Обычно критерием выбора служит химический состав. При таком подходе происходит безвозвратная потеря уникальных свойств вторичного сырья.

Возможность направленного формирования кристаллизационных структур на основе техногенного сырья открывает перспективы получения высокопрочных строительных изделий непосредственно из низкокачественного сырья, с большим содержанием примесей. В работе А.Ф. Полака [8, 10] предложен новый механизм безгидратационного твердения двуводного сульфата кальция.

Известно, что гранулометрический состав оказывает большое влияние на процесс твердения и свойства получаемого безобжигового

композита. При определенном соотношении грубо- и тонкодисперсной части в составе смеси происходит разрыхление и уменьшение насыпной плотности системы, следовательно, в системе начинается явление раздвижки, что в свою очередь дает уменьшение насыпной плотности и прочности образцов [3].

Исследования по оптимизации зернового состава сырьевых смесей, применяемых для получения прессованных безобжиговых композитов были произведены на бинарных смесях порошков двухводного техногенного гипса. Сырьевые порошки и их смеси получали на основе отработанных форм для литья Конаковского фаянсового завода, предварительно раздробленных на лабораторной щековой дробилке с последующим просиванием и помолом в лабораторной шаровой мельнице. Насыпную плотность оценивали по результатам испытаний порошков и их смесей по методике, разработанной на кафедре ПСК ТвГТУ. Удельную поверхность порошков оценивали фильтрационным методом на приборе ПСХ-11. В целях оптимизации структуры гипсового композита исследовались насыпные плотности бинарных сырьевых смесей (рис. 1), получаемых на основе полидисперсных порошков.

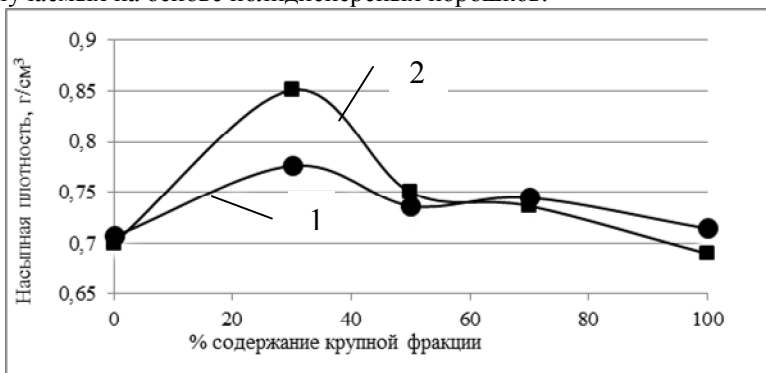


Рис. 1. Зависимость насыпной плотности бинарных смесей от зернового состава: 1- бинарная смесь с близкими по значению удельными поверхностями полидисперсных порошков; 2 - смесь с удельными поверхностями порошков, различающимися вдвое

В результате исследований было выяснено, что при увеличении тонкости помола повышается электропроводность и происходит более интенсивное смачивание и растворение, которое создает пересыщенную среду, благоприятную для создания большого числа зародышей кристаллов.

В целях установления взаимосвязи между структурообразующими факторами (степень пересыщения, плотность упаковки) и насыпной плотностью как количественной характеристикой технологических свойств гипсовой сырьевой смеси проводились исследования её растворимости, плотности и прочности получаемых на её основе прессованных композитов.

Наибольшей растворимостью среди бидисперсных смесей обладает смесь, содержащая 30 % порошка грубого помола (рис.2). Как отдельные порошки, так и их смеси характеризуются одинаковой скоростью растворения (рис.2) и временем насыщения растворов при данных условиях.

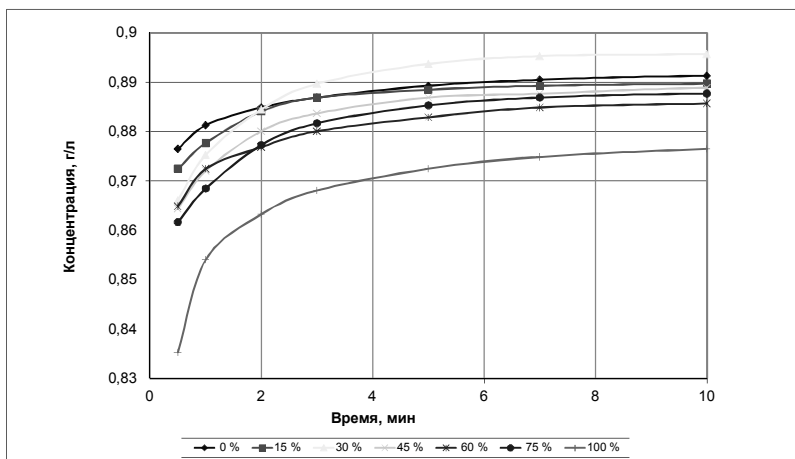


Рис. 2 – Кинетика насыщения растворов бидисперсных смесей порошков с различным содержанием порошка более грубого помола

Полученные результаты по насыпной плотности, согласуются с результатами по растворимости (рис. 2,3) и прочности прессованных образцов и имеют оптимум при 30 % содержания порошка. Таким образом, количественные характеристики по насыпной плотности дают возможность подбора и оптимизации свойств прессованных гипсовых композитов.

Список литературы:

1. *Тараканов, О. В.* Применение активных наполнителей на основе вторичного сырья в производстве строительных материалов / О. В. Тараканов

- канов, А. А. Краснощеков, Е. В. Пашанина, Т. В. Пронина //Сб. материалов научно-практической конференции. Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. Пенза, 2003. - С. 238-241.
2. *Алтыкис, М. Г.* Развитие теоретических основ и создание нового поколения высококачественных, экономичных и экологически чистых гипсовых вяжущих и материалов /М. Г. Алтыкис // Мат-лы Всеросс. сем-ра «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». М.: НИИСФ. 2002. - С.138-142.
 3. *Петропавловская, В. Б.* Твердеющие кристаллизационные системы на основе порошков двухводного гипса / В. Б. Петропавловская, В. В. Белов, А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы. 2007. № 12. С.46–47.
 4. *Ферронская, А. В.* Перспективы производства и применения гипсовых материалов в XXI веке // Мат-лы II Всероссийского семинара с международным участием "Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий"/Под научной редакцией А. В. Ферронской. М.:Издательство "ЛМ-ПРИНТ", 2004. - С.11.
 5. *Ялушина, О. В.* Преимущества применения материалов на основе гипса с точки зрения экологии // Мат-лы II Всероссийского семинара с международным участием "Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий"/Под научной редакцией А. В. Ферронской. М.: Издательство "ЛМ-ПРИНТ", 2004. - 240 с.
 6. *Петропавловская, В. Б.* Регулирование процесса структурообразования в кристаллизационных системах на основе двухводного гипса / В.Б. Петропавловская // Вестник ТГТУ. Тверь, 2004. - Вып.5. - С.35-37.
 7. *Полак, А. Ф.* О возможности твердения систем на основе дигидрата сульфата кальция / А. Ф. Полак, И. М Ляшкевич, В. В. Бабков // Известия вузов. Строительство и архитектура, 1987. - №10. – С. 53- 59.
 8. *Петропавловская, В. Б.* Получение наполненных композитов на основе безобжиговых гипсовых вяжущих / В.Б. Петропавловская // Вестник ТГТУ. Тверь: ТГТУ, 2004. - Вып. 4. - С. 184 - 186.
 9. *Белов, В. В.* Оптимизация гранулометрического состава композиций для изготовления безобжиговых строительных конгломератов / В.В. Белов // Вестник МГСУ, 2009. - № 3. - С.117–125.
 10. *Потапов, Ю. Б.* Процессы структурообразования и технология получения безобжиговых вяжущих на основе фосфогипса дигидрата / Ю.Б. Потапов, С.Н. Золотухин, В.Н. Семенов // Строительные материалы, 2003. – №7. – С. 37.
 11. *Полак, А. Ф.* О возможности формирования кристаллизационных структур на основе дигидрата сульфата кальция /А.Ф. Полак, И.М. Ляшкевич, В.В. Бабков и др.//Известия вузов, 1987.- №10. - С.60.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ И ТЕХНОГЕННЫХ ПЕСКОВ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ В ЗИМНИЙ ПЕРИОД

Лесовик Р.В., д-р техн. наук, профессор,

Сопин Д.М., канд. техн. наук,

Черкашин Ю.Н., канд. техн. наук,

Богусевич В.А., аспирант

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

В настоящее время в России монолитные бетонные и железобетонные конструкции находят все более широкое применение в строительстве различных зданий и сооружений. В нашей стране здания и сооружения из монолитного бетона возводят круглогодично, наиболее ответственным периодом монолитного строительства является бетонирование в зимний период, в связи с чем актуальным являются мероприятия по созданию надлежащих условий твердения бетона и достижение им необходимых проектных характеристик.

Особенно ответственным периодом монолитного строительства является бетонирование в зимнее время. Как показывает практика, при отрицательных температурах скорость бетонирования резко снижается или оно вообще прекращается, при этом в бетоне, который ещё не набрал достаточной прочности, возникают внутренние напряжения, приводящие к нарушениям его внутренней структуры. При последующем повышении температуры бетона твердение возобновляется, но не все нарушения структуры исчезают. В результате - недобор прочности. Кроме того, раннее замораживание монолитного бетона в конструкции вызывает снижение сцепления арматуры и зерен заполнителя с цементным камнем ввиду образования вокруг стержней арматуры и заполнителя ледяных корок. Эти негативные процессы обуславливают снижение несущей способности конструкций и их долговечности[1].

При бетонировании в зимних условиях необходимо создать и поддерживать такие температурно-влажностные условия, при которых бетон твердеет до приобретения или критической, или заданной прочности.

Наиболее частыми способами для зимнего бетонирования являются:

- применение противоморозных добавок в бетон;
- использование электропрогрева бетона;
- укрывание бетона пленкой ПВХ, утеплителями и т.п.;

- сооружение временного укрытия с прогревом тепловыми пушками.

Наиболее эффективный метод зимнего бетонирования - прогрев бетона. Он позволяет не только непрерывно вести работы зимой, но и интенсифицировать вызревание бетона, повысить скорость строительства и темп оборачиваемости опалубки.

Выделяют пять наиболее распространенных методов прогрева бетона:

- Метод «термоса» - имеющая положительную температуру бетонная смесь укладывается в утепленную опалубку. В результате чего бетон набирает заданную прочность за счет начального теплосодержания и экзотермического тепловыделения цемента за время остывания до 0°C;

- Бетонирование методом «Термос с добавками-ускорителями» - добавки ускоряют процесс твердения в начальный период выдерживания бетона. Так же добавки понижают температуру замерзания до -3°C, что позволяет набрать бетону больше прочности;

- Бетонирование «Горячий термос» - заключается в кратковременном разогреве бетонной смеси до температуры 60... 80°C, уплотнении ее в горячем состоянии и термосном выдерживании или с дополнительным обогревом. На строительной площадке разогрев бетонной смеси осуществляют электрическим током;

- Искусственный прогрев и нагрев бетона - заключается в повышении температуры уложенного бетона до максимально допустимой и поддержании ее в течение времени, за которое бетон набирает критическую или заданную прочность;

- Контактный нагрев: при данном методе используется теплота, выделяемая в проводнике при прохождении по нему электрического тока. Затем эта теплота передается контактным путем поверхностям конструкции.

Ускорение твердения бетона при отрицательных температурах возможно за счет использования внутреннего запаса тепла бетона, в этом случае целесообразно применение высокопрочных и быстротвердеющих, а также композиционных вяжущих, в том числе вяжущих низкой водопотребности. Важное значение имеет кинетика набора прочности бетонов на основе композиционных вяжущих, заключающаяся в достижении высоких показателей в ранние периоды твердения. Это предопределяет существенное ускорение сроков строительства при возведении монолитных сооружений и возможность изготовления железобетонных конструкций в заводских условиях без

использования термообработки. Применение композиционных вяжущих позволяет сократить в зимних условиях время ухода за бетонной смесью, а также уменьшить продолжительность технологических перерывов, назначаемых обычно для набора прочности бетона.

Оценивая возможность применения композиционных вяжущих, необходимо иметь в виду, что наиболее энергоемким исходным материалом в бетоне является портландцемент, тогда как достаточно высокие потенциальные возможности ВНВ позволяют заменить значительное количество клинкерной части вяжущего различными минеральными добавками содержащими в своем составе преимущественно кремнезем. В качестве активной минеральной добавки целесообразно применение песков и отходов промышленности, которые, накапливаясь в отвалах, отчуждают огромные земельные площади и увеличивают техногенную нагрузку на окружающую среду, является актуальной задачей современного материаловедения.

Стоит отметить, что сегодня все более широкое распространение в строительстве получают мелкозернистые бетоны. Мелкозернисты бетоны, не содержащие крупного заполнителя, нашли применение при изготовлении тонкостенных железобетонных конструкций, армоцементных изделий, кладочных и отделочных растворов, а также для строительства укрепленных оснований дорожных одежд автомобильных дорог. Повышение эффективности производства мелкозернистых бетонов, отличающихся повышенным содержанием цемента, связано с использованием местного сырья и отходов промышленности[2].

Таким образом, использование промышленных отходов является целесообразным не только с точки зрения охраны окружающей среды и высвобождения отчужденных земель, необходимых для их складирования, но и является важным ресурсом повышения эффективности производства строительных материалов за счет экономии тепловой энергии, снижения транспортных расходов и снижения себестоимости продукции в целом.

Список литературы:

1. *Коровяков, О. В.* Зимние бетонирование при монолитном строительстве / О. В. Коровяков, В. Ф. Афанасьева, В. А. Устюгов // *Технология Бетонов.* – 2006г. – №5. – С. 22–24.
2. *Лесовик, Р. В.* Мелкозернистый бетон для дорожного строительства / Р. В. Лесовик // *Известия высших учебных заведений. Строительство.* – 2003. – №11. – С. 92–93.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХВОСТОВ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

**Логвиненко А.А., канд. техн. наук, доцент,
Головина О.Н., аспирант**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г.Шухова*

На территории КМА добычей железистых кварцитов занимается три горнообогатительных комбината (Михайловский, Стойленский и Лебединский ГОКи), использующих открытый способ извлечения, а так же ОАО «КМА-Руда», на которое приходится более половины добычи – свыше 45 млн.т. В России 93 % железной руды добывается с применением открытого способа разработки.

Обогащение железной руды связано с выбросами отходов производства в отвалы, именуемые хвостохранилищами, объем которых достигает свыше 500 млн. м³, занимающих около 2 тыс. га земельных угодий.

Проблеме использования хвостов ММС было посвящено много работ и исследований (Лесовик Р.В., Высоцкий А.В., Гридчин А.М., Ворсина М.С. и др.). В данных работах рассматривалось применение хвостов ММС в основном в качестве наполнителя при производстве вяжущего и мелкого заполнителя в цементобетонах. Применение в качестве наполнителя позволяет утилизировать часть отходов, но это не решает проблемы крупнотоннажного использования ММС.

Одним из возможных направлений крупнотоннажного использования ММС является применение в различных конструктивных слоях автомобильных дорог: подстилающих, дренирующих и укрепленных слоев оснований.

Нами были предприняты попытки использования исходного ММС, укрепленного различными неорганическими вяжущими в качестве материалов, используемых для строительства укрепленных слоев оснований дорожных одежд. Для этого были проведены рентгенофазовые анализы (РФА) исходного материала и ММС, укрепленного вяжущими. Полученные результаты приведены на рис. 1 и в табл. 1.

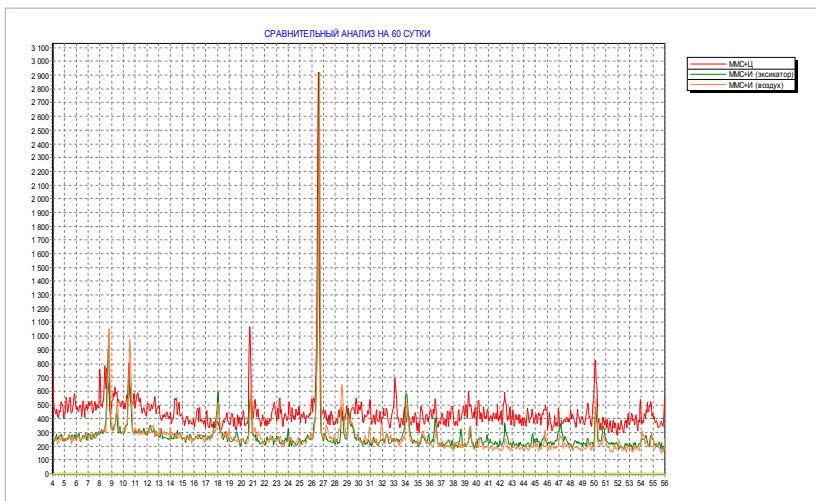


Рис. 1

Таблица 1

		7 суток	14 суток	28 суток	60 суток
ММС+6% цемента	Мпа	0,88	1,20	1,28	1,57
классификация по ГОСТ		-	M10	M10	M10
ММС+15 % извести - эксика- тор	Мпа	1,88	1,93	2,00	2,52
классификация по ГОСТ		M10	M10	M20	M20
ММС+15 % И - воздух	Мпа	2,08	2,35	2,55	3,10
классификация по ГОСТ		M20	M20	M20	M20
ММС+5% Ц+10%И	Мпа	1,10	1,43	1,70	2,53
классификация по ГОСТ		M10	M10	M10	M20

Исходя из полученных результатов видно, что ММС абсолютно инертный материал, который не образует новообразований при взаимодействии с известью, а происходит только процесс карбонизации, что и влияет на рост прочностных показателей. Таким образом, согласно ГОСТ [1] ММС, укрепленный известью, возможно использовать для

строительства дополнительных слоев оснований дорог низких технических категорий.

С целью возможности использования ММС в слоях оснований дорог более высоких технических категорий и дорогах промышленных предприятий было принято решение произвести помол ММС. Чтобы удостовериться в правильности принятого решения был проведен РФА молотого ММС и произведено сравнение с исходным материалом (рис. 2)

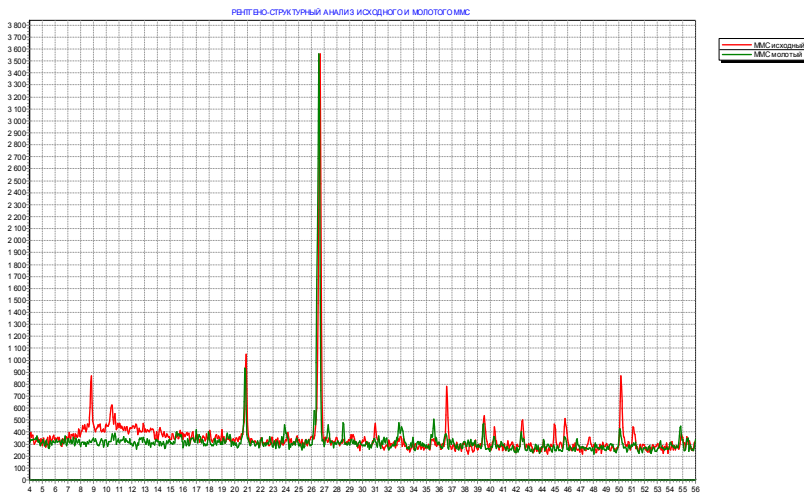


Рис. 2

При сравнении результатов РФА оказалось, что при помоле существенно уменьшилось содержание слабых включений.

После испытания молотого ММС, укрепленного строительной известию, полученные результаты (табл. 2 и рис. 3) говорят о том, что за счет увеличения удельной поверхности и исчезновения слабых включений, произошел рост прочностных показателей укрепленного материала приблизительно на 30%. Согласно ГОСТ 23558-94 [1] возможно использование таких материалов для устройства покрытий со слоем износа в дорожных одеждах переходного типа или же в качестве основания в дорогах с облегченным и капитальным типом дорожной одежды.

Таблица 2

		7 суток	14 суток	28 суток	60 суток
Молотый ММС+15 % И - воздух	МПа	2,38	2,68	3,02	4,10
Классификация по ГОСТ		M20	M20	M20	M40

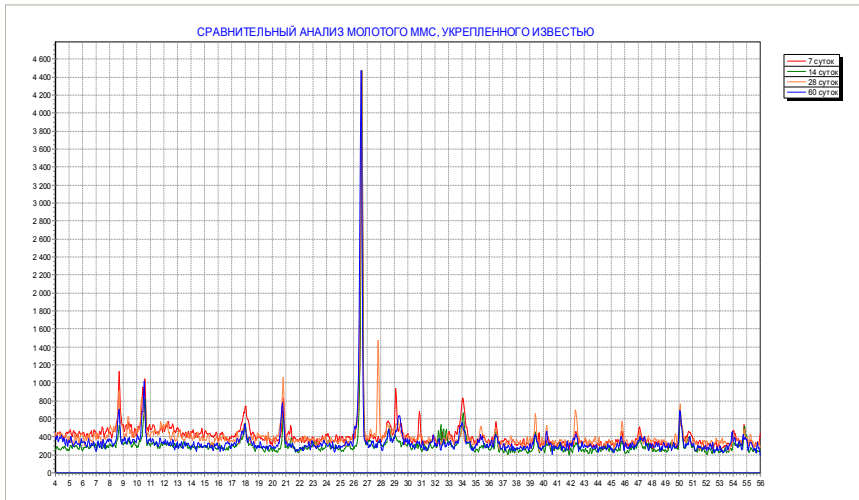


Рис. 3

Таким образом, при крупнотоннажном использовании хвостов ММС, будет наблюдаться не только значительное удешевление стоимости строительства автомобильных дорог, но и улучшение экосистемы территории КМА.

Список литературы:

1. *ГОСТ 23558-94. Смеси щебеночно-гравийно-песчаные и грунты, обработанные неорганическими вяжущими материалами, для дорожного и аэродромного строительства.* / Госстрой России. М., 2005 г

ЗЕРНИСТЫЕ ОТХОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ РУД – СЫРЬЕ ДЛЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНА

Мирюк О.А., д-р техн. наук, профессор,
Рудненский индустриальный институт

Беляева В.И., канд. техн. наук, доцент
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

При сокращении запасов кондиционных пород, используемых для получения заполнителя, становится актуальной замена природных источников доступными материалами. Важным источником нового сырья служат вскрышные породы, отходы добычи и обогащения руд, шлаки металлургии. Несмотря на огромное количество и доступность техногенных материалов, уровень их использования в стройиндустрии остается невысоким, что связано с малой изученностью и спецификой состава многих отходов, отсутствием единых критериев качества.

Логическим продолжением разработок последних десятилетий по замене дефицитного сырья промышленными отходами являются: выбор эффективных направлений утилизации и оптимизация технологических решений при использовании техногенных материалов.

Цель работы – исследование зернистых техногенных материалов в качестве заполнителя бетонов.

Объектом исследования послужили отходы обогащения скарново-магнетитовых руд Соколовско-Сарбайского горно-производственного объединения (ССГПО). Отходы обогащения скарново-магнетитовых руд образуются при сухой магнитной сепарации (хвосты СМС) полиминеральных пород. Хвосты СМС – дезинтегрированная масса, основная часть зерен которой не превышает 25 мм. Минеральную основу отходов составляют силикаты, отличающиеся генезисом, мас. %: пироксены 20 – 25; эпидот 10 – 13; полевые шпаты 8 – 12; хлориты 7 – 10; скаполит 8 – 11; гранаты 7 – 12; амфиболы 7 – 14. В отходах присутствуют, мас. %: кальцит 4 – 7; пирит 4 – 8; кварц 2 – 4; магнетит 3 – 4.

Пестрота минерального состава и диапазон размеров зерен хвостов СМС, не коррелирующие с характеристиками традиционных заполнителей, исключили отходы из перечня ресурсов для зернистых компонентов бетона. Однако указанные особенности хвостов СМС определяют возможность их механической переработки для получения частиц заданного состава.

Характеристика фракционного состава исходных техногенных материалов представлена в табл. 1.

Таблица 1

Фракционный состав отходов обогащения руд

Содержание фракций, мас. %, с размером частиц, мм								
40 – 20	20 – 10	10 – 5	5 – 2,5	2,5 – 1,25	1,25 – 0,63	0,63 – 0,315	0,315 – 0,16	0,16 – 0
55,69	39,80	3,34	0,41	0,05	0,03	0,07	0,33	0,28

Зерновой состав исследуемых отходов предопределяет возможность получения на их основе искусственного песка. Отходы обогащения руд измельчали в лабораторной щековой дробилке в несколько стадий. Кривая зернового состава дробленых хвостов СМС расположена за пределами области, рекомендуемой для песка – заполнителя бетона, из-за наличия в массе частиц крупнее 5 мм. Отделение фракции частиц размером более 5 мм позволяет получать из техногенного материала песок с модулем крупности 3,8 – 3,9. Повышенная пустотность такого песка при использовании в бетонной смеси обусловит увеличение расхода цемента. При дроблении материалов, наряду с искомой фракцией, образуются тонкодисперсные пылевидные частицы, содержание которых в песке ограничивают 3 % по причине снижения прочности и морозостойкости бетона. Для определения доли пылевидных частиц в дробленых отходах обогащения руд использовали отдельные фракции материала, которые подвергали отмучиванию. Обработка отдельных фракций дробленых отходов (табл. 2) выявила, что с уменьшением размера зерен возрастает доля пылевидных частиц. Это в большей степени связано с повышенной силой поверхностного притяжения мелких частиц. Сравнительный анализ показателей свойств бетонов на основе отдельных фракций дробленых отходов свидетельствует о том, что удаление пылевидных частиц из мелкозернистой части песка позволяет повысить прочность бетона почти в два раза.

Таблица 2

Содержание пылевидных частиц в дробленых отходах обогащения руд

Содержание пылевидных частиц, мас. %, во фракциях отходов, мм				
5 – 2,5	2,5 – 1,25	1,25 – 0,63	0,63 – 0,315	0,315 – 0,16
1,7	3,8	7,9	16,6	46,0

Результаты исследований отходов и превращений их состава при измельчении положены в основу технологической схемы переработки зернистых техногенных материалов (рисунок).

Структурные показатели техногенных материалов определяют характер технологического воздействия на них при производстве заполнителей бетона. Технологическая схема получения искусственного песка включает двухстадийное измельчение техногенного материала в валковых дробилках. Метод избирательного дробления полиминеральных хвостов СМС позволит обогатить измельченную массу частицами с наибольшей прочностью. Классификация и последующее фракционирование дробленого техногенного отхода обеспечат необходимую granulометрию заполнителя.

Классификация дробленой массы предусмотрена по сухому способу на вибрационных грохотах. Для уменьшения содержания пылевидных частиц на каждой стадии грохочения предполагается обдув материала сжатым воздухом. Очистка воздушного потока предусмотрена в установках циклонного типа различной конструкции. Фракции дробленого материала складировать с учетом размера зерен.

Для оптимизации зернового состава искусственного песка на основе хвостов СМС использован метод математического планирования ротационного двухфакторного эксперимента. Исследованы бетонные смеси с соотношением «портландцемент М400 : заполнитель – 1 : 2». Прочностные показатели бетона определены при испытании образцов размером 40х40х160 мм. Для сравнения использованы бетонные смеси на вольском кварцевом песке. Количество воды затворения подобрано для получения равноподвижных формовочных масс с распылом конуса 120 – 130 мм. Бетонные образцы твердели в воздушно-влажных условиях. При достижении образцами необходимого возраста произведены испытания на прочность.

Анализ уравнений регрессии и графических зависимостей позволил оптимизировать фракционный состав заполнителя, при котором достигнуты наибольшие значения насыпной плотности заполнителя и компактная упаковка частиц в структуре бетона, %: «2,5 – 5,0» мм – 62,5...75,0; «0,63 – 2,5» мм – 16,7...22,5; «0,16 – 0,63» мм – 8,3...15,0.

Следовательно, для получения наибольшей прочности мелкозернистого бетона на основе хвостов СМС целесообразно преобладание крупной фракции «2,5 – 5,0» мм. При этом необходимо рациональное сочетание указанной фракции с частицами меньшего размера: средняя фракция «0,63 – 2,5» мм не должна превышать по содержанию мелкую

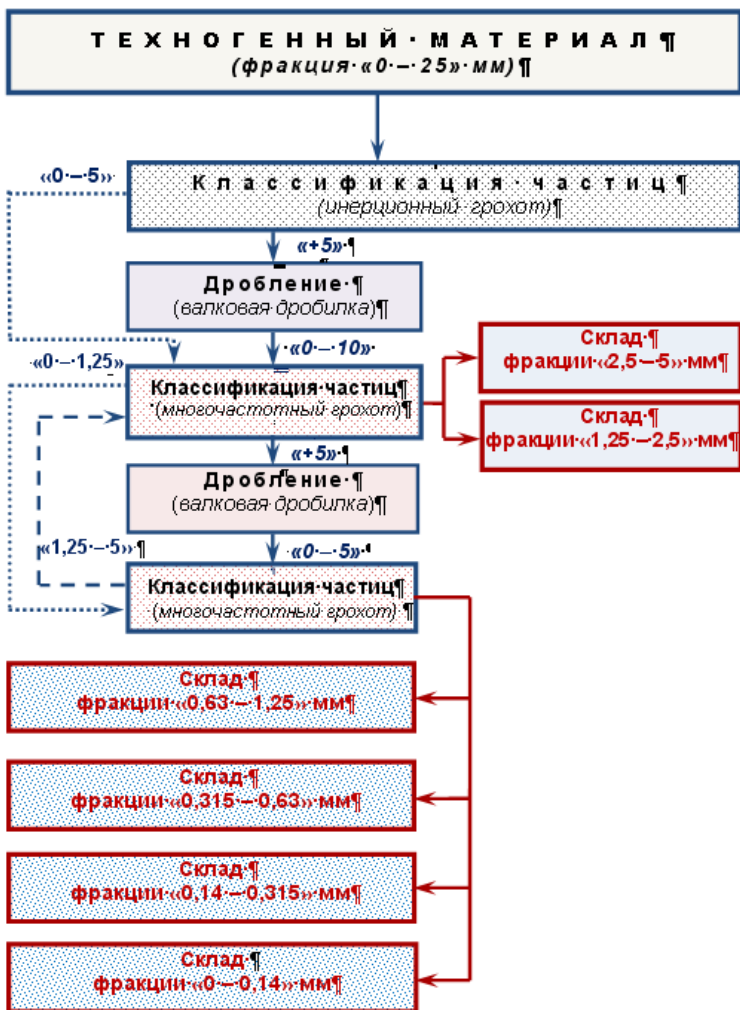


Рис. Технологическая схема производства искусственного песка из техногенных материалов

фракцию «0,16 – 0,63» мм более чем в 2 раза. Это обеспечит формирование плотной структуры и повышенной прочности бетона.

Для испытаний долговечности использован бетон на основе дробленых хвостов СМС оптимальных фракций, в качестве контрольного состава – бетон на вольском песке.

Образцы бетонов после 28 сут твердения помещали в различные условия для испытания: на морозостойкость (попеременное замораживание и оттаивание), на воздухоустойкость (попеременное увлажнение и высушивание), на коррозионную стойкость (пребывание в растворе с 5 % сульфата натрия). Результаты наблюдений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели стойкости мелкозернистых бетонов

Условия испытания	Предел прочности при сжатии, МПа, в зависимости от вида заполнителя	
	дробленые отходы обогащения руд	вольский песок
После 150 сут твердения во влажной среде	44,8	45,6
После 100 циклов замораживания и оттаивания	31,2	32,8
После 100 циклов увлажнения и высушивания	40,2	38,8
После 150 сут пребывания в растворе Na ₂ SO ₄	42,5	45,6

Прочность образцов, испытанных на воздухоустойкость, снизилась на 11 % , что не превышает контрольный показатель (15 % – на вольском песке). Спад прочности образцов исследуемого бетона, подвергнутого попеременному замораживанию и оттаиванию, составляет 30 %; для контрольного бетона – 28 %. Пребывание в растворе сульфата натрия практически не изменило прочности бетонов.

Вывод. Результаты исследований свидетельствуют о возможности расширения сырьевой базы производства бетона за счет зернистых полиминеральных отходов обогащения скарново-магнетитовых руд.

Оптимальное сочетание фракций частиц дробленого техногенного материала обеспечивает мелкозернистому бетону прочность и эксплуатационную стойкость, значения которых сопоставимы с показателями бетона на традиционном заполнителе.

ВТОРИЧНЫЕ РЕСУРСЫ. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ

**Одарченко А.В., канд. экон. наук, профессор,
Яценко Г.Н., аспирант**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Актуальной проблемой практически для всех регионов России является поиск новых технологий переработки и использования в производстве отходов. Строительная индустрия одна из материалоемких отраслей, невосполнимо истощающая природные ресурсы страны. В то же время нагрузка от накапливающихся техногенных отходов на окружающую среду становится такой, что природа не в состоянии справиться с восстановлением экологического равновесия. Проблема промышленных отходов тесно связана не только с экологической безопасностью, но и с экономической, социальной, так как использование отходов в виде вторичного сырья гораздо дешевле, чем хранение или уничтожение. Поэтому вопрос утилизации техногенных отходов является одним из важнейших. Перспективность их использования очевидна, так как она позволяет одновременно решать ряд следующих экономических, социальных и экологических проблем.

Экономические проблемы:

- постоянное удорожание сырья, извлекаемого из недр, в связи с разработкой месторождений на все более значительных глубинах, часто с закономерным понижением содержания ценных компонентов. В последние 30-35 лет стоимость сырья неуклонно растет на 5-10% в год, несмотря на внедрение новой техники и даже автоматизацию некоторых производств;

- истощение запасов полезных ископаемых в недрах Земли;

- снижение производительности труда и уменьшение темпов добычи полезных ископаемых в связи с постоянным ухудшением горно-геологических условий добычи (большие глубины, бедные руды).

Социальные проблемы:

- осложнение ситуации с использованием рабочей силы во многих рудных районах вследствие уменьшения объема работ, вызванного истощением запасов полезных ископаемых;

- ухудшение условий труда при эксплуатации глубокозалегающих месторождений.

Экологические проблемы:

-исключение из хозяйственного оборота больших площадей земель, занятых отходами производства. Так, например, площадь золоотвалов топливно – энергетического комплекса Урала составляет около 3000 га, а площадь нарушенных земель в медной подотрасли превышает 60 000га;

- уничтожение или снижение качества земель из-за пылевых заносов с отвалов и хвостохранилищ. Например, с 1 га отвалов КМА ежегодно сносится до 500 т пыли;

-загрязнение окружающей среды (почв, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха) тяжелыми металлами и солями в концентрациях, зачастую превышающих предельно допустимые нормы[12].

Больше всего отходов образуют предприятия горнодобывающих, металлургических и теплоэнергетических отраслей.

Использование техногенных отходов, в частности теплоэнергетических, как вторичного сырья в производстве строительных материалов позволяет уменьшить или устранить негативные последствия промышленной деятельности.

С позиции экономики переработка техногенных материалов представляется целесообразной при следующих условиях:

-максимальное использование преимуществ исходного состояния –дисперсности и агрегатного состояния;

-выбор технологии с минимальной переработкой;

- возможность замены природного или привозного сырья техногенными отходами в производстве строительных материалов.

В настоящее время в России острой проблемой является качественное дорожное строительство. Особенно это актуально в условиях, когда большинство автомобильных дорог требует текущего и капитального ремонта. Снижение материалоемкости и себестоимости строительства инженерных сооружений возможно за счет применения местных сырьевых ресурсов и в первую очередь техногенного сырья. Стоимость строительных материалов для строительства автомобильных дорог составляет около 20%. На территории многих регионов РФ ощущается дефицит щебня и качественного песка. Это предопределяет необходимость широкого использования для строительства автомобильных дорог мелкозернистых бетонов (МЗБ) с использованием местного сырья и отходов промышленности (производства).

Применение мелкозернистого бетона на основе композиционных вяжущих и наиболее крупнотоннажного техногенного сырья – отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (ММС) для

устройства укрепленных оснований позволит не только исключить дорогостоящий щебень, но и в значительной степени улучшить экологическую обстановку благодаря утилизации отходов, миллионы тонн которых скопились в отвалах и хвостохранилищах горнодобывающих и горно - обогатительных комбинатов РФ и значительно снизить себестоимость строительства дорог.

Приоритетным направлением повышения эффективности производства в современных условиях является использование интенсивных факторов, позволяющих увеличивать объем национального дохода с меньшими инвестициями.

Одним из таких факторов является снижение материальных затрат в общей себестоимости создания конечного продукта. В этом направлении следует выделить переработку вторичного сырья и отходов производства различных отраслей народного хозяйства с целью замены первичного сырья и материалов, необходимых для производства продукции, сырьем и материалами, изготовленными из вторичных ресурсов [3]. По различным оценкам, объем использования этого сырья можно довести до 10-15% общей потребности производства в сырьевых ресурсах, а себестоимость продукции того же качества, получаемой из вторичных ресурсов и отходов производства, снизить в среднем в 2 раза.

Предприятия и организации строительного комплекса входят в число основных потребителей и переработчиков материально – технических ресурсов. Промышленность строительных материалов- поставщик значительного количества вторичных строительных ресурсов, которые после определенной переработки в дальнейшем можно использовать в качестве полуфабрикатов и исходного сырья в строительстве, производстве строительных материалов, на предприятиях перерабатывающих отраслей промышленности. Использование отходов производства дает не только чисто экономические выгоды, связанные со снижением материальных затрат на производство продукции, но и позволяет сберечь первичные сырьевые природные ресурсы, снизить потребность в утилизации и переработке вторичных ресурсов и отходов, снизить себестоимость строительно – монтажных работ, улучшить экологическую обстановку.

Наиболее эффективно в строительной отрасли используются отходы производства силикатного кирпича, а отходы заводов железобетонных конструкций используются для подсыпки в дорожном строительстве.

Использование доменных шлаков при производстве шлакопортландцемента позволяет заменить глину, снизить в 1,2-1,6 расход

известняка, увеличить объем производства цемента в 1,5-2 раза, снизить расход энергии на 40%[5].

В настоящее время разработаны и применяются в строительстве разнообразные виды бетонов с применением как вяжущих, так и заполнителей на основе металлургических шлаков. Стоимость изделия из шлаковых бетонов на 20-30 % меньше, чем традиционных.

В качестве сырьевых компонентов при производстве портландцементного клинкера и активных минеральных добавок, а также композиционных зольных и шлаковых цементов эффективно применение зол.

Ценным для цементной промышленности является присутствие в составе зол остатков несгоревшего топлива, содержание которого в среднем составляет около 10%, что позволяет уменьшить расход топлива на 7% и повысить производительность вращающихся печей [2].

Производство известково-зольных материалов экономически эффективно, так как требует в 2-2,5 раза меньше капитальных вложений, чем цементное и известковое [2].

Основные виды техногенных образований, пригодные для производства строительных материалов, состоят из твердых отходов горной промышленности, включая отходы обогащения, металлургии, энергетики, строительного комплекса.

Вопросы комплексной утилизации отходов в настоящее время приобрели особо важное значение в связи с возросшими требованиями к охране окружающей среды, рациональному использованию недр и решению проблем экологии. С точки зрения возможности использования твердых отходов промышленности для получения строительных материалов следует учитывать, что некоторые отходы могут быть использованы непосредственно как строительные материалы – это песок, гравий, щебень, грунты, шлаки и др. Эти отходы, а также отходы металлургии, могут широко использоваться как компоненты композиционных составов для изготовления строительных изделий. Анализ использования отходов горнодобывающей промышленности как попутного сырья в виде строительных материалов свидетельствует, что в основном твердые отходы крупных горных предприятий направляются потребителям в виде готовой продукции: песок, щебень, бутовый камень и др.

Таким образом, вовлечение в эксплуатацию отходов промышленных предприятий горноперерабатывающих производств является значимым фактором интенсификации ресурсопользования, так как не увеличивая первичного сырья повышается потенциал и эффективность использования минерально-сырьевого комплекса отходов производства за счет получения дополнительных объемов и видов продукции, сниже-

ния совокупных издержек на их производство, сокращения темпов развития собственной сырьевой базы и мощностей по ее освоению.

Список литературы:

1. *Баженов, Ю. М.* Многокомпонентные бетоны с техногенными отходами/Современные проблемы строительного материаловедения. Академические чтения РААСМ. Самара.1995.ч.4.С.3-4.
2. *Дворкин, Л.И.* Строительные материалы из отходов промышленности: Ростов-на-Дону: Феникс, 2007.368с.
3. *Дорожкин, В. Р.* Управление строительным и инвестиционным проектом/ В. Р. Дорожкин, В. В. Паспоров // Экономика строительства.2003.№6.С.24.
4. *Иванков, С. И.* Способы переработки техногенных минеральных образований на основе запатентованных технических решений. Часть I и II/ С. И. Иванков, А. А. Маров, Р. С. Иванков // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. 2009.-№2,№3.
5. Каптюшина, А. Г. Использование отходов в производстве строительных материалов / А. Г. Каптюшина, Г. В. Бондаренко /Строительные материалы, 2008 №2 С.38-40
6. *Кальгин, А. А.* Промышленные отходы в производстве строительных материалов. Тверь: изд-во «Элит», 2002.130с.
7. *Лесовик, В. С.* Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. М.:Изд-во АСВ, 2006.526с.
8. *Олейник, С. П.* О результатах исследования проблемы управления строительными отходами / С. П. Олейник // Промышленное и гражданское строительство.2007.№9.с.57-58.
9. *Рахимов, Р. З.* Экология, научные достижения и инновации в производстве строительных материалов на основе и с применением техногенного сырья./ Р. З. Рахимов // Строительные материалы №12.2009 с.8-11.
10. *Ткаченко, Т. Б.* Вторичные строительные ресурсы и их использование на предприятиях строительного комплекса/ Т. Б. Ткаченко // Промышленное и гражданское строительство, 2011 №8 С.35-37.
11. *Худякова, Л. И.* Строительные материалы на основе отходов горнодобывающей промышленности / Л. И. Худякова // № 12,2009 с.16-17.

ПРОИЗВОДСТВО ДОРОЖНЫХ БЕТОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Панова В.Ф., канд. техн. наук, профессор,
Стеблюк А.Н., аспирант**

Сибирский государственный индустриальный университет

Правительство РФ постановило к 2014 году провести полную реконструкцию дорожных покрытий в стране. Бетон для дорожного строительства должен обладать высокими показателями по прочности на сжатие и растяжение при изгибе, трещиностойкости, морозостойкости, стоек против истирания.

Проведены испытания новой пластифицирующей добавки в бетон, полученной из отходов коксохимического производства. Цель исследования - определить пластифицирующий эффект добавки и её влияние на прочность образцов, а так же выбор её оптимального количества. Испытания проводились на образцах-балочках (4x4x16) см из цементно-песчаной смеси состава 1:3. В качестве сырьевых материалов использовались: цемент и песок из отсевов от дробления, поставщик ООО «Бийский речной порт», Алтайский край, г. Бийск (песок соответствует группе крупных песков 2 класса). Исследуемая добавка, получена из отходов коксохимического производства методом сульфирования с последующей нейтрализацией с добавлением активных присадок и представляет собой водорастворимый, тонкодисперсный порошок, который вводился в смесь с водой затворения. Образцы подвергались тепловой обработке по режиму 2+8+2 ч. Первая партия образцов замешивалась без добавки (контрольная), вторая – с применением добавки в количестве 0,8% от массы цемента, третья – с добавкой в количестве 1,6%, четвертая – в количестве 2,4%. Составы образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы образцов

№	ОК	Содержание компонентов смеси				Ризг кгс/см ²	Рсж кгс/см ²
		Цемент, г	Песок, г	Добавка, %	Вода, мл		
1	3	500	1500	0	300	6	78
2	3	500	1500	0,8	250	11	103
3	3	500	1500	1,6	225	14	165
4	3	500	1500	2,4	200	11	120

Подвижность раствора определялась на конусе «Стройцнила» и составляла для всех составов 3...4 см. Пластифицирующий эффект добавки проявился уже при введении её в количестве 0,8% от массы цемента и возрос с увеличением расхода добавки.

График 1

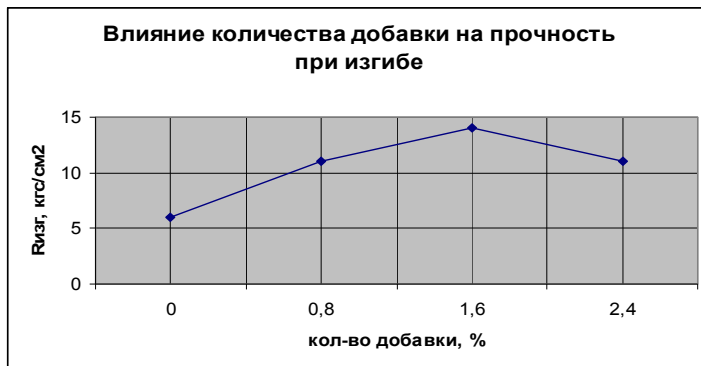
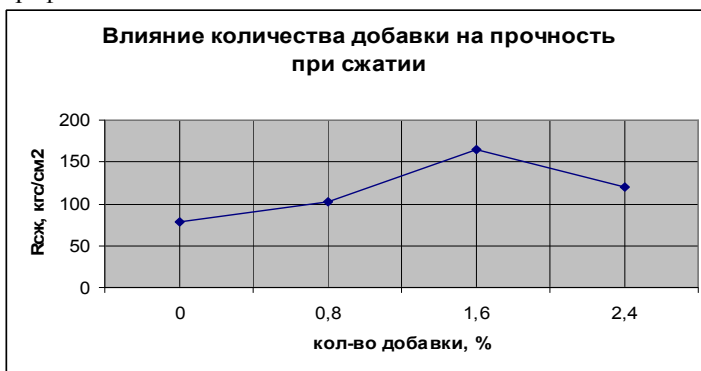


График 2



Эксперимент показал, что при введении добавки в количестве 0,8% от массы цемента (состав № 2) расход воды сокращается на 17% при сохранении подвижности растворной смеси 3...4 см, при этом прочность на сжатие увеличивалась на 31%, а прочность на изгиб на 83%. При введении добавки в количестве 2,4% (состав № 4) происходит значительное увеличение эффекта пластичности, то есть уменьшение содержания воды в смеси на 33% в отличие от контрольного состава (состав № 1). Оптимальным же является состав № 3 с содержанием пла-

стифицирующей добавки 1,6%, т.к. прочность на сжатие и на изгиб увеличивается на 120% при снижении количества воды затворения на 25% по сравнению с составом № 1, который не содержит добавки.

Экономический эффект применения добавки, полученной из отходов коксохимического производства, определяется снижением материалоемкости, уменьшением энерго- и трудозатрат за счёт использования техногенного сырья.

АКТИВИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ТЕХНОГЕННОГО ГЕНЕЗИСА

**Петропавловская В.Б., канд. техн. наук, доцент,
Новиченкова Т.Б., аспирант**
Тверской государственной технической университет

Известно, что использование оксидов и гидроксидов щелочных металлов для активации процесса структурообразования в системах на основе полуводного гипса и ангидрита, согласно исследованиям П.П. Будникова, по-разному отражаются на свойствах получаемых гипсовых композиционных материалах. Установлено, что растворы КОН, NaOH, LiOH относятся к ускорителям схватывания полуводного гипса, раствор аммиака относится к группе сильных замедлителей, как и насыщенный раствор извести [1].

Согласно исследованиям М.Г. Алтыкиса, в гипсовых системах гидратационного твердения с точки зрения прочности получаемых структур наиболее эффективно использовать добавки, имеющие общий ион Ca^{2+} с гипсом и создающие в системе щелочную среду: известь, силикаты и алюминаты кальция [2].

По П. Роланду присутствие в гипсовых вяжущих добавок, которые способствуют повышению или понижению их растворимости, создаёт условия для ускорения или замедления процесса гидратации. При этом скорость гидратации зависит как от природы растворённого вещества, так и от концентрации его в растворе. Как правило, вещества, повышающие растворимость гипсового вяжущего, являются ускорителями, а вещества, понижающие растворимость, - замедлителями [3].

По механизму действия все добавки можно разделить на пять классов:

- сильные, слабые электролиты и неэлектролиты, изменяющие растворимость полугидрата и гипса и не образующие на них труднорастворимых пленок;
- вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации;
- поверхностно-активные соединения, способные к адсорбции на полугидрате и гипсе, а также уменьшающие скорость образования зародышей кристаллизации;

- соединения, образующие с полугидратом и гипсом трудно-растворимые фазовые пленки;
- комбинированные добавки, обладающие одновременно несколькими перечисленными свойствами [3].

Регулирование процессов твердения и образования структуры гипсовых вяжущих негидратационного твердения – на основе дигидрата сульфата кальция возможно, как и в случае гидратационного твердения путем введения добавок, влияющих на процессы гидратации и структурообразования гипсовых систем.

Процесс образования кристаллизационной гипсовой структуры негидратационного твердения сводится к образованию связей между твердыми частицами дигидрата под действием внешних или внутренних сил, прочные фазовые контакты между частицами возникают только при наличии нескольких обязательных условий:

- наличие разной растворимости частиц в смеси;
- создание необходимого уровня пересыщения;
- сближение частиц исходного дигидрата сульфата кальция до расстояний молекулярного порядка.

Для достижения наибольшей прочности дисперсной гипсовой структуры негидратационного твердения необходимы оптимальные условия кристаллизации, обеспечивающие возникновение кристалликов достаточной величины при минимальных напряжениях, сопровождающих формирование и развитие кристаллизационной структуры. Следовательно, необходимо создать в твердеющей системе оптимальный уровень пересыщения и скорость кристаллизации. Растворение оказывает большое влияние на процессы структурообразования и твердения вяжущих на основе сульфатов кальция. При этом множество внешних факторов влияют на растворение и таким образом на достижение насыщения и пересыщения. Особое значение при этом имеют добавки.

В работе было исследовано влияние щелочной добавки и pH среды на процесс структурообразования в целях повышения прочности пресованных композиций на основе дигидрата сульфата кальция.

В работе использовались следующие сырьевые компоненты: гипсо-содержащие отходы Конаковского фаянсового завода, негашеная комовая известь Угловского завода, растворы NaOH и KOH.

Двуводный техногенный гипс в виде отработанных форм для литья, предварительно высушенный до постоянной массы, подвергали дроблению в щековой дробилке до получения зерен с размером не более 5 мм. Затем дробленный двуводный гипс подвергали помолу в шаровой мельнице до получения порошков грубого и тонкого помола [6]. Приготов-

ленные сырьевые смеси затворяли щелочными растворами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH и KOH с $\text{pH}=6$, $\text{pH}=8$, $\text{pH}=10$, $\text{pH}=12$. Щелочность контролировали с помощью стандартных индикаторов. Испытание на прочность сухих прессованных образцов производили на гидравлическом прессе после 7 суток твердения.

Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость свойств прессованных композитов на основе дигидрата от вида добавки щелочи и щелочности среды

pH среды	Прочность при сжатии, МПа			Общая пористость, %		
	KOH	NaOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KOH	NaOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
6	22,00	24,80	22,00	21,80	23,7	23,7
8	34,43	29,21	24,42	23,7	21,2	23,7
10	31,55	25,78	22,97	23,7	20,9	23,7
12	25,81	24,35	22,03	23,7	20,0	23,7

С учетом принятого механизма структурообразования, создание щелочной среды инициирует повышение прочности образующейся структуры в начальные сроки.

Щелочь KOH наиболее активна и для структур негидратационного твердения в начальные сроки структурообразования, что обусловлено наиболее высокой адсорбционной способностью иона K^+ . KOH , находящийся в растворе, адсорбируется на поверхности частиц дигидрата сульфата кальция, адсорбция в этом случае является физической. Он будет образовывать водородную связь и усиливать полярность молекул воды, а, следовательно, прочность образующейся структуры. NaOH действует по аналогичной схеме с учетом меньшей адсорбционной способности Na^+ . $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержит ион Ca^{2+} , который адсорбируется по механизму химической адсорбции и образует фазовые контакты более высокой прочности. Однако вследствие меньшей подвижности ионов Ca^{2+} прочность повышается медленно.

Установлено, что введение щелочей по-разному влияет на общую пористость, соответственно и плотность, прессованного композита. Наименьшая пористость при введении добавки NaOH обусловлена образованием легко растворимого Na_2SO_4 , который не участвует в процессе образования основной структуры, обеспечивающей прочность полу-

ченного вещества, а выкристаллизовываясь при твердении, колыматирует поровое пространство, тем самым, снижая пористость.

Результаты исследований микроструктуры гипсового камня, активированного щелочной добавкой приведены на рисунках 1,2,3.

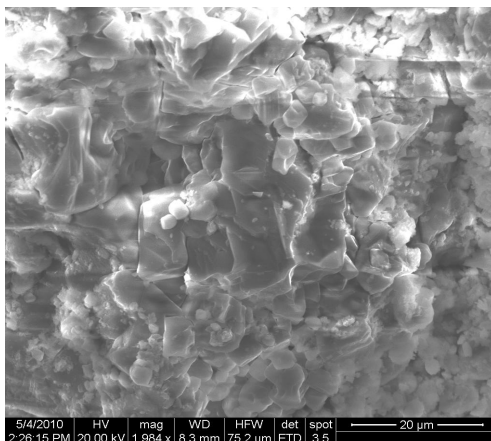


Рисунок 1 – Внутренняя микроструктура дигидрата сульфата кальция техногенного генезиса с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$

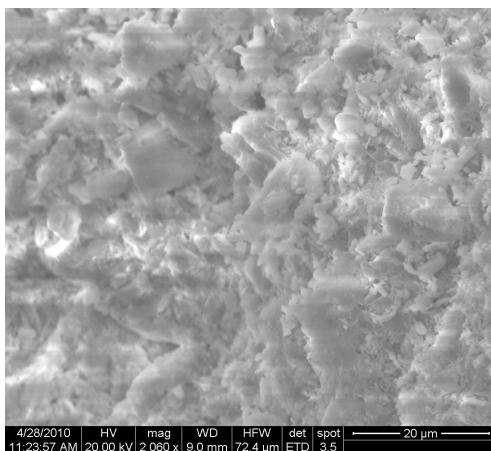


Рисунок 2 – Внутренняя микроструктура дигидрата сульфата кальция техногенного генезиса с добавкой NaOH

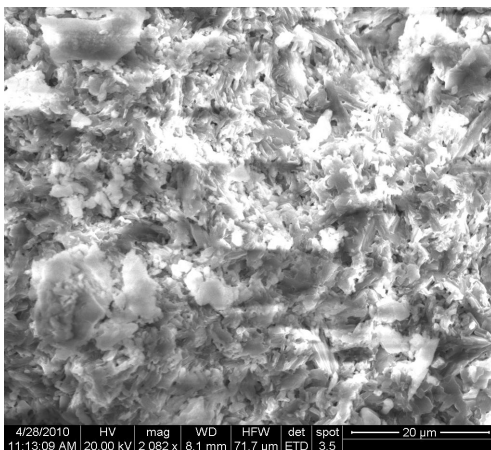


Рисунок 3 – Внутренняя микроструктура дигидрата сульфата кальция технологического генезиса с добавкой КОН

Таким образом, регулируя вид щелочи и щелочность среды возможно создание условий для более активной кристаллизации систем на основе дигидрата сульфата кальция в условиях полусухого прессования в отсутствие стадии гидратации вяжущего.

Список литературы:

1. Будников, П. П. Неорганические материалы [Текст] / П.П. Будников // Москва, 1968.
2. Алтыкис, М. Г. Развитие теоретических основ и создания нового поколения высококачественных, экономичных и экологически чистых материалов [Текст] / М. Г Алтыкис, Р.З. Рахимов, М. И. Халиуллин // Казанская государственная архитектурно-строительная академия Мороза В. П. - г. Казань, 2004. – С. 101-106.
3. Петропавловская, В. Б. Каустифицированные гипсовые системы [Текст] / В.Б. Петропавловская, В.В. Белов В.В., Т.Б. Новиченкова // Строительные материалы. -2009.- №6.- С.10-11.
4. Никольский, В. М. Улучшение технологических характеристик
5. гипса с помощью иминодиянтарной кислоты [Текст] // Строительные материалы. - 2004. -№ 7. - С. 62-64.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

**Старостина И.В., канд. техн. наук, доцент,
Лупандина Н.С.,
Воронина Ю.С.**

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

**Старостина Ю.Л.
ООО «БЗ АрБет»**

В настоящее время в современном строительстве штучные изделия из силикатных материалов как плотной, так и ячеистой структуры являются основным материалом для возведения ограждающих конструкций зданий, особенно в индивидуальном жилищном строительстве. Однако, несмотря на привлекательность подобных изделий, проблема улучшения физико-механических свойств, долговечности стеновых материалов автоклавного твердения на основе известково-кремнеземистой смеси, а также снижения себестоимости их производства остается актуальной.

Одним из наиболее перспективных решений повышения качества силикатных бетонов является увеличение реакционной способности применяемых дисперсных материалов с переводом основной их части в состав новообразований в процессе гидротермального синтеза, в результате чего формируется новая кристаллическая структура. Это может быть достигнуто за счет:

- использования техногенного сырья, обладающего гидравлическими свойствами;
- применения в качестве кремнеземистого компонента более активных природных и искусственных материалов;
- использования различных технологических факторов, влияющих на энергетическое состояние материалов – механическое, химическое, кристалло-химическое и термическое активирование.

В работах [1-3] показано повышение качества силикатных автоклавных материалов за счет оптимизации зернового состава формовочной смеси путем введения в систему нанодисперсных модификаторов, полученных методом высококонцентрированных вяжущих суспензий (ВКВС). ВКВС представляет собой искусственные нанодисперсные минеральные водные дисперсии, получаемые мокрым помоллом кварцевого

песка в условиях высокой концентрации твердой фазы, что предопределяет его механохимическую активацию. Применение ВКВС взамен кварцевого песка в условиях автоклавной обработки позволяет повысить основные физико-механические характеристики готовых изделий – прочность, плотность и долговечность. Однако получение ВКВС предполагает значительное потребление энергоресурсов на мокрый помол кварцевого песка или иного кремнеземистого компонента, а введение ВКВС в сырьевую смесь не исключает необходимости использования известкового компонента.

В работах [4, 5] рассматривается использование в качестве нанодисперсных частиц природных материалов – вскрышных песчано-глинистых пород и глинистых минералов, характеризующихся низкой степенью структурной упорядоченности, что приводит к изменению морфологии кристаллических новообразований и оптимизации структуры цементирующего соединения, а, следовательно, к увеличению прочности и морозостойкости готовых изделий.

В данной работе рассматривали получение материалов автоклавного твердения на основе глиношлаковых композиций - саморассыпающихся электросталеплавильных шлаков Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) и глинистых материалов. Химический состав и основные технологические характеристики шлаков ОЭМК воздушного охлаждения представлены в табл.1, 2.

Таблица 1

Химический состав шлака ОЭМК

Содержание, мас.%							Модуль основности, M ₀
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	MnO	MgO	Cr ₂ O ₃	
46,3	23,9	3,0	12,0	1,8	7,5	0,9	2,0

Таблица 2

Технологические характеристики шлака ОЭМК

№ п/п	Технологическая характеристика	
1	Содержание магнитной фракции, %	5,20 - 6,47
2	Плотность частиц шлака, кг/м ³	3220
3	Содержание (CaO + MgO) _{акт} , %	2,5 -11,0

Шлак ОЭМК относится к основным шлакам, подверженным силикатному распаду за счет полиморфного превращения двухкальциевого силиката (C₂S) из β- в γ-модификацию. В результате объем кристаллической решетки C₂S увеличивается на 10 - 13%, что сопровождается возникновением и накоплением значительных внутренних напряжений

в шлаковом монолите, релаксация которых приводит к созданию дисперсных, сильно деформированных структур. Минералогический состав шлаков ОЭМК по результатам РФА характеризуется наличием основных минералов: γ - C_2S , ферритов кальция типа $CaFe_2O_4$, кальций-магниевого силикатов, вюстита, периклаза, шпинели состава $MgOAl_2O_3$ и порландита.

Химический и минералогический составы используемых глинистых материалов представлены в табл. 3 и на рис. 1. Глины Борисовская и Городищенская (месторождения Белгородской области) по минералогическому составу относятся к полиминеральным глинам, в качестве примесей содержат карбонатные включения и свободный кремнезем (рис. 1).

Таблица 3

Химический состав глинистых материалов

Глина	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ппп
Каолин	47,14	36,0	0,9	0,88	0,6	0,44	-	0,3	13,2
Латненская	43,35	38,4	0,7	1,1	0,5	0,3	0,2	2,0	12,7
Борисовская	74,34	11,9	3,55	4,21	1,05	2,67	2,19	-	
Городищенская	66,25	11,86	1,21	4,73	2,45	1,09	4,39	0,78	7,24

Образцы-цилиндры силикатных бетонов диаметром и высотой 3 см формовали методом полусухого прессования (влажность смеси 10%) при удельном давлении прессования 40 МПа, подвергали автоклавной обработке в заводских условиях при давлении пара 10 атм. Анализ основных физико-механических свойств полученных глиношлаковых материалов показал, что использование каолина в качестве сырьевого компонента нецелесообразно. В условиях гидротермальной обработки каолинит взаимодействует с кальцийсодержащими компонентами (в данном случае с γ - C_2S – основным минералом шлака воздушного охлаждения) с образованием гидрогранатов, прочность которых ниже прочности низкоосновных гидросиликатов кальция поэтому прочность на сжатие образцов на его основе ниже, чем в контроле (рис. 2), что хорошо согласуется с выводами работы [4].

Использование Городищенской глины при соотношении компонентов сырьевой смеси глина: шлак = 70: 30 % позволяет увеличить прочностные свойства бетонов в 1,7 раза по сравнению с контролем. Это обеспечивается образованием более прочной микроструктуры связующего вещества – каркаса из хорошо закристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция и гидрогранатов, выполняющих роль микронаполнителя.

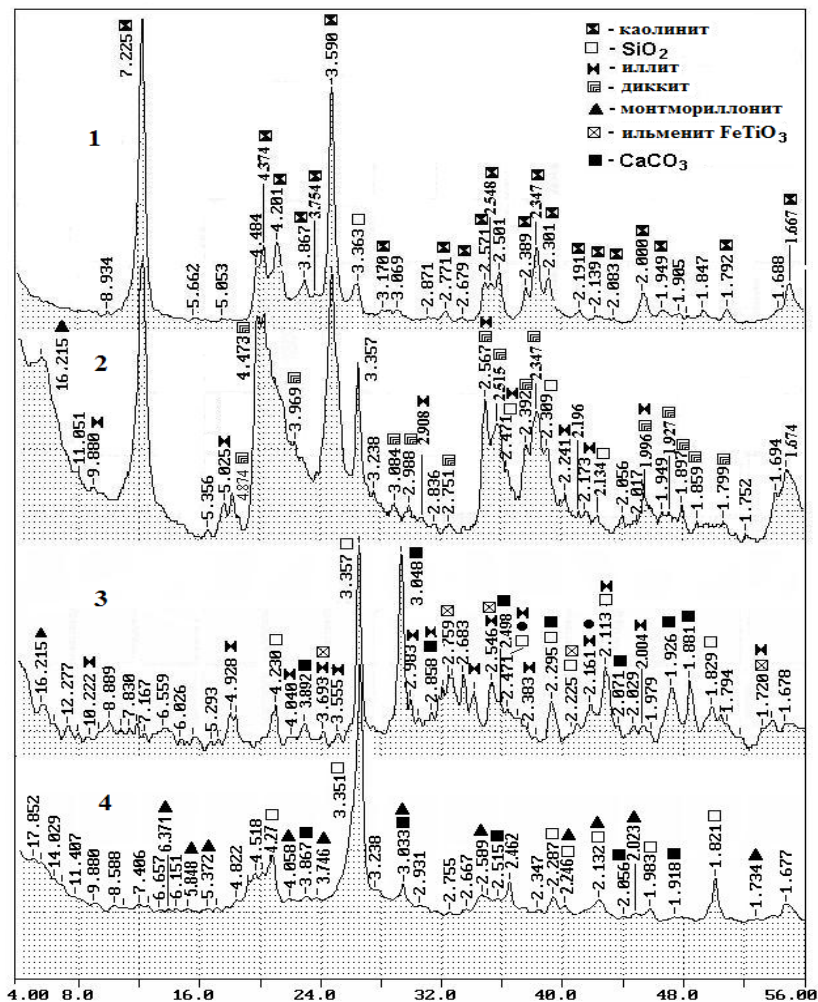


Рис. 1. Рентгенограммы используемых глин: 1 – каолин; 2 – Латненская; 3 – Борисовская; 4 – Городищенская

Новообразования являются продуктами взаимодействия γ -C₂S шлаковой составляющей с алюмосиликатами и кремнеземом глинистого компонента (рис. 4).

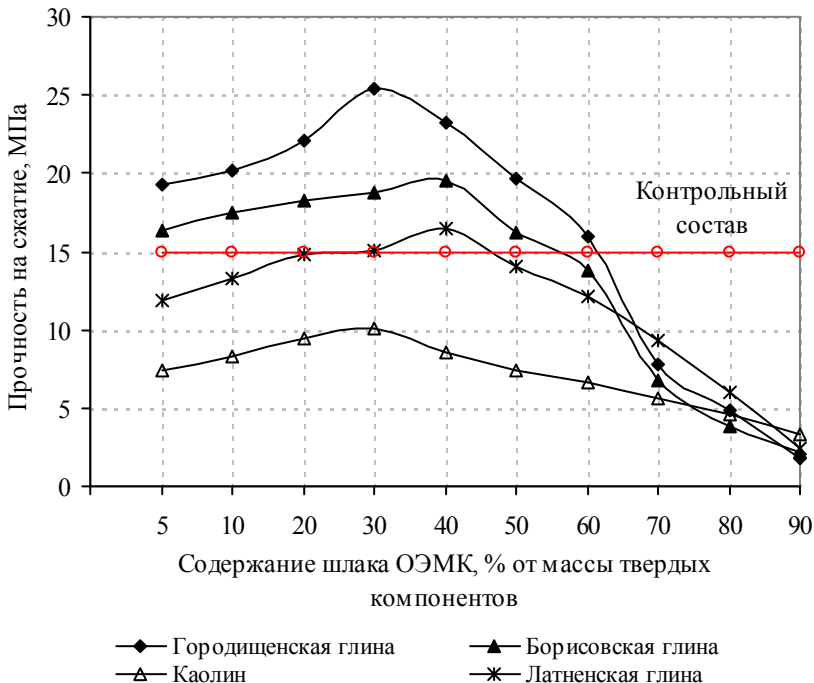


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие глиношлаковых материалов автоклавного твердения от содержания шлака OEMK воздушного охлаждения

Повышенная реакционная активность монтмориллонита по сравнению с каолинитом, вероятно, связана с высокой удельной поверхностью самого минерала, который при гидротермальной обработке проявляет способность к значительной диспергации [6], что обуславливает наличие большего количества активных центров, увеличивает его реакционную способность по отношению к компонентам шлака. Силикатные бетоны с использованием Борисовской глины по прочностным характеристикам занимают промежуточное положение между силикатными материалами на основе Городищенской и Латненской глин. Это объясняется тем, что по своим свойствам – прочности, устойчивости и в первую очередь по реакционной активности, которая оценивается способностью поглощать CaO [4] гидрослюдастые минералы (иллит – основной минерал Борисовской глины) занимают промежуточное положение

по сравнению со свойствами групп монтмориллонита и каолинита. При содержании шлака 40% прочность на сжатие образцов составляет 19,47 МПа, что превышает контрольные значения на 30%.

Необходимо отметить, что в образцах глиношлаковых материалов оптимальных составов в процессе гидротермальной обработки происходит достаточно полное разрушение глинистых минералов, взаимодействие их и свободного кремнезема со шлаковыми составляющими.

Таким образом, на основе саморассыпающихся шлаков ОЭМК воздушного охлаждения и полиминеральных глин, преобладающими компонентами которых являются монтмориллонит и гидрослюдистые минералы, возможно получение композиционных автоклавных материалов с улучшенными прочностными характеристиками. При этом исключается применение наиболее дорогостоящих традиционных компонентов – извести и цемента, обеспечивается значительное сокращение себестоимости производства автоклавных силикатных материалов и улучшение экологической обстановки в регионе за счет применения отходов производства.

Список литературы:

1. *Шаповалов, Н. А.* Оптимизация структуры наносистем на примере высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии/ Н.А.Шаповалов, В.В.Строкова, А.В.Череватова// Строит. материалы. – 2006. – № 9./ Наука. – № 8. – С.16-17.
2. *Строкова, В. В.* Силикатные автоклавные материалы на основе высококонцентрированной вяжущей суспензии/ В.В.Строкова, А.В.Череватова, В.В.Нелюбова//Строит. материалы. – 2007. – № 10. – С. 16-17.
3. *Нелюбова, В. В.* Повышение эффективности производства силикатных автоклавных материалов с применением нанодисперсного модификатора//Строит. материалы. – 2008. – № 9. /Наука. - № 9. – С. 89-92.
4. *Володченко, А. Н.* Оптимизация свойств силикатных материалов на основе известково-песчано-глинистого вяжущего/ А.Н.Володченко, В.С.Лесовик, Е.А.Дороганов//Строит. материалы. – 2007. – № 4. – С.66-68.
5. *Володченко, А. Н.* Силикатные автоклавные материалы с использованием нанодисперсного сырья/ А.Н.Володченко, В.С.Лесовик// Строит. материалы. – 2008. - № 11. – С.42-43.
6. *Евтушенко, Е. И.* Структурная неустойчивость глинистого сырья / Е.И.Евтушенко, Е.И.Кравцов, И.Ю.Кашеева, О.К.Сыса// Стекло и керамика. – 2003. – № 1. – С.19-23.

ШЛАКОСУЛЬФАТНЫЕ ВЯЖУЩИЕ КОМПОЗИЦИИ

Уфимцев В.М., канд. техн. наук, доцент,

Толмачев А.Ю., студент,

Коробейников Л.А. студент

*Уральский государственный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина*

Шлаковые вяжущие композиции на клинкере известны с середины XIX века, еще раньше в строительстве применяли известково-шлаковые составы. Шлакосульфатные вяжущие разного состава предлагались известным советским ученым Будниковым П.П. [1]. Их разработка и применение связана с дефицитом в СССР традиционных вяжущих, цемента и извести, особенно обострившегося в военный и послевоенный периоды. При этом установлено, что определяющим фактором такого рода композиций является вяжущий потенциал шлакового компонента.

В металлургии РФ в настоящее время осуществляется модернизация технологии производства стали с заменой мартеновских печей на дуговые сталеплавильные печи (ДСП). Значительные отличия в химическом и фазовом составе шлаков, обусловленные широким диапазоном марок сталей и используемых расходных материалов усложняют их утилизацию.

Ниже приведены результаты исследования по разработке шлакосульфатных вяжущих (ШСВ) из дисперсных шлаков ДСП, образующихся как продукт силикатного распада. Наличие явления самодиспергация шлака гарантирует повышенный уровень извести в шлаке и, одновременно, упрощает технологию его переработки, т.к. отпадает операция предварительного измельчения шлаков. После завершения самодиспергации они представляют собой светлый порошок с насыпной плотностью около 1500г/дм^3 , и модулем основности с $M_o > 2$, содержащий спекшиеся конгломераты из мелких зерен шлака и корольки металла, которые удаляются посредством электромагнитов.

В табл.1 приведен химсостав диспергированных шлаков ДСП, гипсов и добавок. В техногипсах, фосогипсе и фторгипсе, содержатся фосфор и фтор, обычно замедляющие схватывание и твердение вяжущих.

При получении ШСВ компоненты смеси отвешивались в заданной пропорции, включая пластификатор СП-1, на основе С-3, и измельчались в шаровой мельнице до удельной поверхности $S_{уд.} = 250\text{-}300\text{м}^2/\text{кг}$.

Из теста нормальной плотности на основе полученных композиций формовали образцы-цилиндры диаметром 28 и высотой 25мм. Образцы твердели в нормальных условиях над водной поверхностью в эксикаторе.

Таблица 1 - Химический состав шлаков и добавок

Шлаки и добавки	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Δm _{пр.}	S _{уд.} , М ² /КГ
Шлак 1	15,3	12,6	6,1	58,4	7,2	-	-	35,6*
Шлак 2	9,7	21,8	0,3	59,2	4,8	3,9	-	39,5*
Гипс	0,1	0,3	0,5	46,0	2,8	50,3	-	387
Фосфогипс	1,1	1,6	0,2	37,3	0,6	46,0	13,3	274
Фторгипс	3,5	4,4	2,0	37,5	0,5	45,8	6,2	262
Известняк	0,4	1,6	-	53,2	0,60	1,1	43,0	331

*-остаток на сите 008 в %.

В табл.2 содержатся данные по составам ШСВ и их свойствам.

Таблица 2– Состав и свойства шлакового вяжущего.

№	Состав смеси,%			В/В	Сроки схватыван.		R _{сж} , МПа	
	шлак	гипс	СП		начало	конец	1 сут.	7 сут
1.	100	-	-	0,3	3-30	4-15	25,3	31,4
2	90	10	-	0,3	11-00	19-15	24,9	34,1
3	75	25	-	0,39	19-10	35-10	19,9	14,9
4	70	30	-	0,46	31-20	55-30	14,6	14,7+
5	90	10(а)	0,2	0,26	9-50	14-10	25,8	28,2
6	90	10(а)	0,3	0,25	13-50	16-50	13,9	38,1
7	90	10(а)	0,3	0,19	11-20	15-10	12,3+	++
8	90	10	0,5	0,17	18-00	35-102	12,2+	++
9	90	10	1	0,16	27-30	35-40	++	-
10	80	20	2	0,15	51-00	66-30	++	-
11	95	5	1	0,3	2-15	3-30	++	-

В/В отношение –соотношение массы воды и вяжущего; *-мин-сек; + - расширение образцов; ++ - разрушение образцов; (а)-ангидритовое вяжущее, в остальных составах использован гипсовый камень.

Как следует из таблицы, бездобавочное шлаковое вяжущее, состав 1, отличается кратким схватыванием и быстрым твердением, В присутствии 10% гипса, состав 2, сроки схватывания существенно и без потери прочности удлиняются. Повышение содержания гипса до 25-30%, со-

ставы 3 и 4, заметно понижают прочность образцов и стимулируют их расширение, состав 4. Замена гипсового камня ангидритом и введение пластификатора, составы 5-7, обеспечивает сохранение сроков схватывания на допустимом уровне и максимальную прочность образцов, состав 5. В тоже время повышение доли пластификатора и снижение В/В-отношения приводит к расширению и даже разрушению шлакового камня, составы 7 и 8. Введение пластификатора от 0,5 до 2% в смеси на гипсе, составы 8-11, существенно понижают водопотребность теста, удлиняют сроки его схватывания, но не упрочняют шлаковый камень. Более того, способствует его разрушению. Таким образом, добавки сульфатов и пластификатора в составе ШСВ наряду с позитивным эффектом способны стимулировать деструктивные процессы, которые, несомненно, связаны с образованием высокосульфатного этtringита. Можно указать на двуводный гипс и повышенное содержание пластификатора в ШСВ как факторы, способствующие проявлению деструкции. Ее проявление при снижении В/В, состав 8, вероятнее всего, обусловлено уменьшением в камне объема пор, что снижает компенсационный потенциал шлакового камня.

Во второй части исследования на шлаке 2 изучали влияние на свойства ШСВ добавок техногипсов, фосфогипса и фторгипса (фторангидрита), в сочетании карбонатной добавкой в виде известняка. Исследованиями, проведенными в МХТИ установлено, что карбонаты способны образовывать с алюминатами кальция комплексные гидратные соединения, дополнительно упрочняющие цементный камень[2]. Применительно к проблеме ускоренного схватывания ШСВ можно ожидать, что разбавление шлака известняком отсрочит начало затвердевания смеси без существенного понижения прочности.

В табл.3 содержатся данные по составу ШСВ и их свойствам.

В таблице обозначено: «ш»- шлак 2, «сд»-сульфатная добавка, в т.ч. «фа»-фторангидрит, «фг»-фосфогипс, с дигидратной формой сульфата кальция «а»-ангидрит, полученный обжигом гипса в лабораторной печи, «кд»-карбонатная добавка, известняк и «сп»-суперпластификатор. $S_{уд}$ - удельная поверхность в кг на кв.м. В/В-водоудерживающее отношение «Схват»-сроки схватывания: начало/окончание. $R_{сж}$, МПа-прочность образцов- цилиндров на торцевое сжатие после 1 и 28 суток воздушно-влажного твердения при нормальной температуре. «+»-расширение образцов, «++»- их разрушение

Таблица 3 – Состав и свойства СШВ с карбонатной добавкой

№	Состав, %				S _{уд.}	В/В	Схват. мин.	R _{сж.} МПа	
	ш	сд	кд	сп				1с	28с
1	80	20фа	-	1,0	260	0,2	60/75	22,6	++
2	80	20фа	-	0,5	260	0,22	43/48	20,9	++
3	80	20фа	-	0,3	260	0,24	34/42	14,0	47,8
4	80	20фг	-	1,0	260	0,21	70/120	9,6	15,+
5	80	20фг	-	0,5	264	0,23	33/55	11,3	3,1+
6	80	20фг	-	0,3	267	0,32	12/27	23,2	20+
7	70	-	30	1,0	339	0,27	1,0/2,0	7,0	15,9
8	75	20фа	5	0,3	341	0,30	4/5	10,1	33,2
9	70	20фа	10	0,3	348	0,30	5/7	25,2	29,2
10	65	20фа	15	0,3	354	0,28	4/5	23,9	31,5
11	85	10 а	5	0,3	251	0,38	2/3	5,0	14,3
12	80	10а	10	0,3	274	0,36	3/4	9,0	11,6
13	75	10а	15	0,3	313	0,38	2/3	2,6	31,2
14	80	10а	10	2,0	264	0,22	9/12	34,7	34,5

Из материалов таблицы следует, что генезис сульфатной добавки и наличие в ней гидратной воды существенно влияют на свойства СШВ-камня. В частности, образцы на фосфогипсе с дигидратной формой сульфата, по показателю прочности заметно уступают образцам на ангидрите. При этом фторагидрит, состав 3, после месячного твердения существенно прочнее, чем близкий ему аналог, состав 13 на природном сырье.

Введение карбонатной добавки в количестве до 15% обеспечивает возможность экономии шлаковой составляющей ШСВ, но, против ожидания, ускоряет схватывание. Однако этот момент может оказаться позитивным фактором в случае использования карбонатсодержащего ШСВ в производстве мелких изделий по конвейерной технологии.

Особый интерес представляют случаи проявления деструкции образцов. Чаще всего, она наблюдается при использовании фосфогипса. В составах на фторагидрите она характерна для смесей с повышенным содержанием пластификатора, но отсутствует у аналога, карбонатного ШСВ на ангидрите из природного сырья, состав 14. В тоже время, ни в одном из 8 карбонатсодержащих составов не отмечена деструкция.

На базе шлаковосульфатных смесей получен безобжиговый шлаковый гравий с марками по плотности и прочности D1100 и П400 на

основе которого с использованием ШСВ(шлак1) получен облегченный бетон с плотностью-2130 кг/м³ марки М500[3]/

РЕЗЮМЕ

1. Основные самодиспергирующиеся шлаки дуговых сталеплавильных печей являются перспективным сырьем для производства сульфатных вяжущих, отличающихся ускоренным твердением. Их гидравлическая активность определяет вяжущий потенциал шлакосульфатного вяжущего.

2. Свойства сульфатного компонента помимо прочности определяют сроки схватывания и проявление деструкции. Наибольшую прочность шлакосульфатному вяжущему обеспечивает ангидрит, как природный, так техногенный. Фосфогипс-дигидрат существенно замедляет схватывание и твердение вяжущего а также наряду с пластификатором стимулирует деструкцию.

3. Карбонатная добавка в составе шлакосульфатного вяжущего препятствует проявлению деструкции. Против ожидания, 5-30%-е разбавление шлакосульфатной композиции карбонатами не замедляет схватывания вяжущего, но способно обеспечить экономию шлака в составе низкомарочных шлакосульфатных вяжущих

Список литературы:

1. Будников, П. П. Значко-Яворский Гранулированные доменные шлаки и цементы / П. П. Будников // – М: Промстройиздат, 1953, – С. 223
2. Никитина, Н. В. Шлакокарбонатные портландцементы и карбонатно-линоземистые цементы / Н. В. Никитина, Э. Г. Кратенко // Цемент, 1970, №11, – С.15–16
3. Уфимцев, В. М. Облегченный бетон на базе сталеплавильных шлаков/ В. М. Уфимцев, Л. А. Коробейников, А. Ю. Толмачев // Всерос. конф. «Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблем и перспективы развития. Челябинск, «PrintLine» –2010. – С.131–133.

ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Хоботова Э. Б., д-р хим. наук, профессор,
Калмыкова Ю. С.,
Уханёва М. И.**

*Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет*

Низкий объём переработки отходов промышленных предприятий обуславливает рост техногенного загрязнения всех компонентов окружающей природной среды (ОПС) [1-5]. Проблема отходов имеет ряд серьезных экологических и экономических аспектов и требует принятия неотложных мер по её решению, одной из которых является использование промышленных отходов для создания новых технических материалов [6]. В настоящее время используется только около 30 % общего количества ежегодно образующихся промышленных отходов. Хорошо разработаны технологии утилизации отдельных видов промышленных отходов в строительные материалы. Они охватывают около 10-15 % от всего объёма отходов [4, 7]. Минимизация накопления отходов и возвращение их в производство с целью извлечения ценных компонентов и использования их в качестве вторичных ресурсов является основным направлением государственной политики стран СНГ в сфере охраны ОПС, использования природных ресурсов и обеспечения экологической безопасности [8, 9]. Решению проблемы промышленных отходов способствует оптимизация их использования, стимулирование и развитие безотходных технологий.

Целью работы являлось снижение техногенной нагрузки на ОПС в регионах с высоким уровнем накопления твердых промышленных отходов за счет выявления их полезных свойств и дальнейшей утилизации в качестве технических материалов.

Объекты исследования – отвалы доменных шлаков ОАО «Запорожсталь», ПАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича», ОАО Днепровский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского» (ОАО ДМК); отвалный и гранулированный доменный шлак ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог".

В работе обоснована эффективность практического использования доменных шлаков (отвалных и гранулированных) в производстве вяжущих материалов, что является актуальным в условиях нехватки кон-

диционного сырья в Украине. Направление утилизации определяется химическим элементным и минералогическим составом шлаков.

Экспериментальные методы исследования химического состава и технически полезных свойств шлаков. Для определения направления эффективной утилизации промышленных отходов предложена скорректированная методика определения их полезных свойств [10], которая оптимизирует последовательность, повышает эффективность и полноту проведения научных исследований по выявлению необходимых качеств отходов. Выбор методов исследования основан на необходимости изучения минералогического, элементного, оксидного и радионуклидного составов твердых промышленных отходов, структуры их поверхности и гидравлической активности. Выбраны физико-химические методы: рентгенофазовый, гамма-спектрометрический, химический, петрографический, титриметрический и спектрофотометрический, а также электронно-зондовый микроанализ.

С помощью рентгенофазового анализа выявлены минералы шлаков, находящиеся в кристаллическом состоянии, определены структуры кристаллов минералов, подтверждено наличие аморфного состояния веществ. В составе отвальных и гранулированных доменных шлаков доказано присутствие минералов, ценных для производства вяжущих материалов: бредигита, ларнита, окерманита и псевдоволластонита. Рассчитана массовая доля стеклообразного компонента, составляющая половину массы доменного шлака ОАО «Запорожсталь».

Химический анализ отвальных доменных шлаков показал незначительное присутствие в их составе тяжелых металлов, масс. %: Cu – 0,5; Ti – (0,1-0,36); Mn – (0,14-0,42); Fe – (0,23-0,8), что не представляет опасности при дальнейшей утилизации. Более высокое содержание тяжелых металлов в гранулированном доменном шлаке ОАО "Арселор-Миттал Кривой Рог", масс. %: Fe – 15,38; Mn – 5,8.

Морфологические особенности поверхности частиц гранулометрических фракций промышленных отходов, охарактеризованные методом растровой электронной микроскопии, позволили оценить сорбционную активность поверхности частиц и факторы на нее влияющие: степень разрыхления поверхности агломерата, количество частиц и их форму.

Гамма-спектрометрическим анализом выявлено присутствие в техногенных материалах естественных радионуклидов: ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K . Доказано соответствие исследованных отходов I классу радиационной опасности, определяющее отсутствие ограничений при использовании отходов в качестве технических материалов. Установлено варьирование

радиоактивности гранулометрических фракций промышленных отходов.

Использование доменных шлаков в производстве вяжущих веществ. Доменные шлаки могут использоваться в производстве вяжущих материалов по двум основным направлениям: в качестве сырьевого компонента производства портландцементного клинкера и в производстве шлакопортландцемента при совместном помоле цементного клинкера и шлака. В первом случае минералы шлаков при высоких температурах спекания во вращающейся печи могут частично разлагаться с образованием оксидов, состав которых должен быть близок оксидному составу сырьевых компонентов. В этом случае собственная гидравлическая активность минералов шлаков имеет ограниченное значение. Второй вариант использования доменных шлаков в производстве вяжущих веществ предусматривает наличие в их составе минералов, обладающих гидравлическими свойствами. Обоснованы принципы выбора направления использования отходов в производстве вяжущих материалов: отсутствие токсичных элементов, необходимое количественное соотношение оксидов элементов, соответствие шлаков рекомендациям модульной классификации и величинам коэффициентов качества и насыщения, наличие гидравлически активных минералов и аморфного состояния веществ, соответствие требованиям норм радиационной безопасности.

В соответствии с оксидным, радионуклидным составом и величинами модулей отвальный доменный шлак ОАО «Запорожсталь» можно использовать по двум направлениям: без рассеивания на фракции как компонент сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента; фракцию шлака >20 мм – в производстве радиационно безопасного шлакопортландцемента (ШПЦ). Разработанный способ производства радиационно безопасного ШПЦ с использованием отвальных доменных шлаков обеспечивает преимущества в решении задач охраны ОПС, снижении доз облучения населения за счет использования фракции шлака с минимальной эманацией изотопов радона, сокращение топливно-энергетических затрат и повышение эффективности производства ШПЦ. Отвальный шлак поступает на сита, где отбирается радиационно-безопасная фракция шлака, которая сушится в барабанной сушилке при температуре около 600 °С до остаточной влажности менее 1 %. Высушенный материал поступает в сырьевой цех, где шлак используется как глинистый компонент аналогично известняку, высушенному в сушилке. После дозировки данные материалы совместно перемалываются в сырьевую муку в шаровой мельнице. Во вращающейся печи происходит обжиг смеси до образова-

ния портландцементного клинкера. В дальнейшем клинкер перемалывается с гипсом и измельченным шлаком до получения ШПЦ.

Как сырьевой компонент вместо глины в производстве портландцемента и при вторичном использовании в производстве ШПЦ можно рекомендовать гранулометрическую фракцию шлака ПАО «ММК имени Ильича» с размером частиц 2,5-5,0 мм.

Отвальный доменный шлак ОАО ДМК можно рекомендовать в качестве сырьевого компонента в производстве портландцемента и ШПЦ без предварительного его рассеивания на гранулометрические фракции.

Отвальный доменный шлак и фракция >10 мм гранулированного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» могут быть рекомендованы к практическому использованию по двум выше указанным направлениям производства вяжущих. Отвальный шлак также можно использовать как корректирующую железистую добавку к сырьевой смеси.

Выводы:

- Сформулированы принципы определения химической активности техногенных материалов: наличие слоистой структуры минералов и аморфного состояния веществ, морфологические особенности частиц и степень их разрыхления.

- Обоснованы критерии практического использования твердых промышленных отходов в производстве вяжущих материалов: отсутствие токсичных элементов, наличие гидравлически активных минералов и аморфного состояния веществ, необходимое соотношение оксидов главных элементов, соответствие модульной классификации и требованиям норм радиационной безопасности.

- Пополнена база данных по радиоактивным свойствам компонентов техногенно измененного радиационного фона и проведена их классификация по радиационной опасности. Оптимизированы принципы, определяющие направление твердых промышленных отходов в производстве вяжущих материалов с учетом радиационной безопасности получаемого продукта.

Список литературы:

1. *Галецкий, Л. С.* Региональный эколого-геохимический анализ влияния тяжёлых металлов промышленных отходов на состояние окружающей среды Украины / Л.С. Галецкий, Т.М. Егорова // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності.* – 2008. – № 5. – С. 10-14.

2. *Парфенюк, А. С.* Альтернативное решение проблемы твёрдых отходов в Украине / А.С. Парфенюк, С.И. Антонюк, А.А. Топоров // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 4. – С. 36-41.
3. *Касимов, А. М.* Промышленные отходы. Проблемы и решения. Технологии и оборудование: учебное пособие / А.М. Касимов, В.Т. Семёнов, А.А. Романовский; под ред. А.М. Касимова. – Харьков: ХНАМГ, 2007. – 411 с.
4. *Таранов, В. Г.* Геотехника, геоэкология и проблема отходов / В.Г. Таранов // Коммунальное хозяйство городов: Науч. технич. сб. Вып. 38. – К.: Техніка, 2002. – С. 91-96.
5. *Кулачкин, Б. И.* Проблемы строительной экологии / Б.И. Кулачкин // ОФ и МГ. – 1995. – № 6. – С. 25-28.
6. *Суматохіна, І. М.* Промислові відходи як чинник стану екологічної безпеки регіону: оцінка, картографування, управління / І.М. Суматохіна, Н.М. Дук, О.А. Шевченко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 1. – С. 69-75.
7. *Касимов, А. М.* Утилизация цинксодержащих шламов газоочисток доменного и сталеплавильного производств / А.М. Касимов, О.Е. Леонова, А.М. Коваленко и др. // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы III Международной конференции. – Х., 2006. – С. 125-126.
8. *Ольхов, Г. Р.* Утилізація відходів хімічного та коксохімічного виробництв – ефективний метод підтримання екологічної безпеки / Г.Р. Ольхов, Л.С. Козловська // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы II Международной конференции. – Х.: ИНЖЭК, 2005. – С. 146-148.
9. *Дрозд, І. П.* Основні завдання управління відходами в Україні у контексті екологічної безпеки / І.П. Дрозд, В.І. Коломієць // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы IV Междунар. конф. (31 января – 1 февраля 2007 г., г. Харьков, Украина). – Х., 2007. – С. 10-11.
10. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір практичного характеру «Методика визначення корисних властивостей промислових відходів з метою їх утилізації в якості технічних матеріалів» № 34221 від 23.07.10. Автори: Хоботова Е.Б., Уханьова М.І.
11. Пат. України на корисну модель № 41223 Спосіб виготовлення радіаційно безпечного шлакопортландцементу з використанням відвального доменного шлаку / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, Ю.С. Калмикова.- Оpubл. 12.05.09. Бюл. № 9.