

На правах рукописи

Селиванов Юрий Витальевич

**ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА
ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ГЛИН С ТЕХНОГЕННЫМ
СИЛИКАТНЫМ СЫРЬЕМ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск – 2005

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Верещагин Владимир Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор

Козик Владимир Васильевич
Плетнев Петр Михайлович

Ведущая организация:

ГУ НИИ Строительных материалов при ТГАСУ, г. Томск

Защита состоится “18” октября 2005 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, корпус 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан “7” сентября 2005 г.

Учёный секретарь диссертационного Совета
кандидат технических наук, доцент



Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Керамические теплоизоляционные материалы, обладающие сочетанием легкости и малотеплопроводности, био- и коррозионной стойкости, негигроскопичности и несгораемости, являются наиболее перспективными для современного строительства. Керамические материалы представляют интерес с точки зрения технологической возможности их изготовления. При их производстве применимы все известные в технологии керамики методы подготовки сырья, формования, сушки и обжига. Поэтому их изготовление может быть организовано на базе действующих предприятий по производству керамических материалов, либо на вновь построенных с применением типового оборудования.

Однако, вопросы выбора сырья, подбора компонентного состава смесей и способов их поризации требуют дальнейших исследований.

Одним из способов получения высокопористой строительной керамики является способ, при котором выделение газообразных продуктов происходит при взаимодействии дисперсного алюминия с гидроксидами натрия или кальция при низких температурах до обжига. Причем гидроксид кальция в состав масс обычно вводится в виде гашеной извести. Более перспективным представляется способ, при котором необходимый для взаимодействия с дисперсным алюминием гидроксид кальция получался бы в процессе изготовления материала из компонентов, выполняющих функциональную роль в массах, например из высококальциевой золы от сжигания бурых углей, которая содержит оксид кальция в свободном состоянии.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с программой “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники” (2002 – 2004 г.) подпрограмма “Архитектура и строительство”.

Цель работы Разработка составов и технологии получения теплоизоляционных керамических материалов на основе композиций глин с техногенным силикатным сырьем.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- исследование составов и свойств сырья и оценка его пригодности для получения теплоизоляционных керамических материалов;
- исследование физико-химических процессов формирования фазового состава и структуры пористой керамики;
- разработка составов и технологии изготовления блочных теплоизоляционных керамических материалов из смесей глин с техногенным сырьем;
- проведение опытно-промышленных испытаний и разработка практических рекомендаций для изготовления и применения теплоизоляционных керамических строительных материалов.

Научная новизна работы

1 Установлено, что составы спекающихся двухкомпонентных масс из каолинит-монтмориллонитовой глины или аргиллитов (легкоплавкого глинистого сырья) с волластонитом в количестве 2 % и поликомпонентных смесей из глиносодержащих пород с кварц-полевошпатовым сорским песком или высококальциевым шлаком и с высококальциевой золой в количестве 15 – 45 % при содержании стеклобоя в них 20 – 25 % можно использовать как базовые для получения пористой керамики, а свойства плотной керамики можно применять для прогнозирования свойств пористой керамики. Прогнозируемая прочность при сжатии пористой керамики, по сравнению с прочностью плотной керамики, меньше в 80 – 100 раз, а температура обжига выше на 20 – 30 °С.

2 Установлено, что высококальциевая зола, содержащая 8 – 9 % свободного оксида кальция, в количествах от 15 до 45 % пригодна в качестве компонента масс для пористой керамики. При смешивании масс с водой свободный оксид кальция золы взаимодействует с водой с образованием необходимого для реакции с дисперсным алюминием гидроксида кальция. В процессе обжига керамики оксид кальция принимает участие в формировании волластонита, упрочняющего перегородки между порами.

3 Установлено, что формирование прочности поризованных глиносодержащих смесей до обжига при использовании в их составах гидроксида натрия обусловлено образованием гидроалюмосиликата натрия. Формирование прочности поризованных глиносодержащих смесей с высококальциевой золой обусловлено образованием гидросиликатов кальция и демпфирующим действием глинистого компонента в твердеющей системе зола – глина – вода. При этом минимальное количество глинистого компонента с числом пластичности 19 – 29 в смесях с высококальциевой золой для бездеструктивного твердения составляет 20 – 25 %, максимальное – 75 – 80 %.

Практическая ценность работы

1 Разработаны составы смесей с использованием в них гидроксида натрия или высококальциевой золы для низкотемпературного вспенивания и технология изготовления блочных теплоизоляционных керамических материалов с прочностью при сжатии 1,3 – 5,2 МПа при плотности 320 – 750 кг/м³.

2 Разработана технология применения поризованного щебня и песка в конструкции теплоизоляции перекрытия (свидетельство РФ № 6816 на полезную модель), позволяющая в 2,08 раза повысить сопротивление теплопередаче слоя теплоизоляции, в 1,7 раза снизить массу 1 м² утепления и расширить возможность применения сгораемых теплоизоляционных материалов (лигнина) в конструкциях.

3 Предложены оптимальные количества 2н раствора гидроксида натрия (30 %) и жидкого стекла (0,5 – 1,0 %) с бутадиенстирольным латексом (0,2 %) или гипса строительного (2 %) для обеспечения прочности

поризованных двухкомпонентных смесей из аргиллитов с добавкой волластонита в количестве 2 %. Предложены оптимальные количества (15 – 45 %) высококальцевой золы, содержащей 8 – 9 % свободного оксида кальция, для обеспечения прочности поризованных поликомпонентных смесей.

Реализация результатов работы Проведены опытно-промышленные испытания смесей двух составов для блочных теплоизоляционных керамических строительных материалов (акт прилагается) на Усть-Абаканском кирпичном заводе (Хакасия) с прочностью при сжатии 2,8 – 4,8 МПа при плотности 510 – 690 кг/м³.

Разработан технологический регламент на технологию изготовления блочных керамических теплоизоляционных материалов и технологию применения поризованного щебня в конструкции теплоизоляции перекрытия.

Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе на химико-технологическом факультете Томского политехнического университета при изучении курсов “Основы технологии новых материалов” и “Химическая технология керамики и огнеупоров”.

Автор защищает:

- основные закономерности формирования фазового состава и свойств твердой матрицы пористой керамики до термической обработки и при обжиге;
- особенности влияния компонентного состава смесей на свойства поризованных смесей до и после обжига;
- результаты исследования физико-механических свойств полученных теплоизоляционных керамических строительных материалов;
- разработанные двухкомпонентные составы на основе аргиллитов и поликомпонентные золосодержащие составы теплоизоляционных керамических материалов;
- разработанную технологию изготовления блочных керамических материалов и технологию применения поризованного щебня в конструкции теплоизоляции перекрытия.

Апробация работы Материалы диссертации доложены и обсуждены на 9 научно-технических конференциях регионального, всероссийского и международного уровня, в том числе: Всероссийск. науч.-техн. конф. с междунар. участием «Достижения науки и техники – развитию Сибирских регионов» (г. Красноярск, 1999 г.); Науч. - техн. конф. «Современные строительные материалы» (г. Новосибирск, 2000 г.); Всероссийской науч.-практич. конф. с междунар. участием «Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов (инновационный и инвестиционный потенциалы)» (г. Красноярск, 2000 г.); 3-ей Всеросс. науч. - практич. конф. с междунар. участием (г. Красноярск, 2001 г.); 4-ой Всеросс. студ. нач.-практ. конф. “Химия и химическая технология в XXI веке” (г. Томск, 2003 г.); III Всероссийской науч.-практич. конф. «Экология и ресурсо- и энергосберегающие технологии на предприятиях народного хозяйства»

(г. Пенза, 2003 г.); 4-ой региональной науч.-практич. конф. «Интеллектуальные ресурсы ХТИ – филиала КГТУ - Хакасии»(г. Абакан, 2003 г.); Восьмого симпозиума им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2004 г.); Международной науч. практич. конф. «Проблемы и достижения строительного материаловедения» - (г. Белгород, 2005 г.).

Публикации По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 5 статей и 1 авторское свидетельство на полезную модель.

Структура работы Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов, списка литературы из 133 наименований и приложений. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 38 таблиц и 47 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе (*Керамические теплоизоляционные строительные материалы*) приведены сведения по видам и составам керамических теплоизоляционных материалов и изделий, известных к настоящему времени, показано их преимущество перед другими видами теплоизоляционных материалов. Рассмотрены способы получения теплоизоляционных керамических материалов и обоснована их высокая технологичность за счет возможности формования масс при изготовлении как методами пластического формования и полусухого прессования, так и методами литья в формы.

Приведены данные по развитию научных представлений о методах поризации при получении теплоизоляционных материалов, способах формирования свойств твердой матрицы пористой керамики из глиносодержащих смесей до и после обжига, отраженных в работах Китайцева И.И., Горлова Ю.П., Гузмана И.Л., Онацкого С.П., Будникова П.П., Дерягина Б.В., Масленниковой Г.Н., Завадского В.Ф., Казанцевой Л.К. и др. Показано, что при получении пористой керамики наиболее эффективными являются способы пено- и газообразования масс. Возможными способами формирования прочности поризованных глиносодержащих смесей до обжига являются способы коллоидно-химического регулирования свойств глиняных суспензий и тиксотропного упрочнения керамических шликеров за счет обменных катионов натрия, кальция и других в составе жидкой и твердой фаз. Возможными способами формирования свойств твердой матрицы при обжиге являются способы подбора компонентного состава масс, обеспечивающего спекание керамики и формирование фаз при обжиге, улучшающих ее свойства.

На основании анализа результатов исследований, изложенных в научной и технической литературе, сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе (*Характеристика исходных материалов, методы исследований и методология работы*) излагаются результаты исследования минерального, гранулометрического составов и свойств глин и глиносодержащих пород, кварц-полевошпатового сорского песка, высококальциевых зол и шлака, приводятся химический состав (таблица 1), обосновывается целесообразность их применения в массах пористой керамики. Излагаются методы исследования сырья и пористых керамических материалов, приводится и обосновывается структурно-методологическая схема работы.

Глины и глиносодержащие породы обладают высокими пластическими (число пластичности 13 – 20 для аргиллитов, 19 – 25 для глин, 65 – 76 для бентонита) и связующими свойствами, предполагающими возможность обеспечения достаточной прочности поризованных сырьевых смесей.

Таблица 1 – Химический состав глинистого и техногенного силикатного сырья

Наименование сырья	Содержание оксидов, % мас.								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
Глина подсиненская	53,32	14,65	0,34	6,0	8,19	2,69	0,11	0,11	13,21
Глина белоярская	58,04	12,16	0,20	7,89	5,86	3,98	0,44	0,26	11,24
Бентонит	57,86	17,34	0,67	3,89	2,64	2,69	1,03	1,04	12,08
Вскрышные породы	61,26	16,45	0,31	4,76	4,82	1,41	0,43	0,32	9,18
Аргиллит черноморский	57,24	18,03	0,27	5,79	2,45	2,19	1,42	2,51	10,10
Песок сорский кварц-полевошпатовый (хвосты)	62,05	15,94	0,58	4,18	4,72	2,01	4,27	3,85	2,39
Зола (смесь) ТЭЦ	50,98	6,36	0,52	7,71	27,14	3,76	0,40	0,36	1,89
Шлак ТЭЦ	50,69	8,09	-	8,94	27,51	3,50	0,27	0,2	0,8
Стеклобой	67,40	5,81	-	1,76	7,21	3,38	12,7	2,0	-

Кварц-полевошпатовый сорский песок, содержащий ортоклаз, альбит и анортит в качестве полевошпатовых минералов, обеспечивает плавнеобразующий эффект при температуре 1050 °С с формированием муллитоподобной фазы и усилением кристаллизации анортита, что предопределяет возможность повышения свойств твердой матрицы пористой керамики при снижении ее температуры обжига.

Высококальциевый шлак сложен стеклофазой (80 – 90 %) ферроалюмосиликатного состава с примесью кристаллофазы из минералов кварца, тридимита и волластонита, повышающих прочность и морозостойкость керамики, и характеризуется отсутствием усадки при обжиге вплоть до 1100 °С. Эти свойства предполагают возможность его эффективного использования для формирования малоусадочной и прочной матрицы пористой керамики.

Высококальциевая зола, характеризующаяся наименьшей дисперсностью (количество частиц размером менее 0,08 мм составляет 96,1 – 96,9 %) и наибольшей активностью, содержит 8,0 – 9,5 % свободного оксида

кальция, что предполагает возможность ее использования как реакционноактивного компонента для поризации сырьевых смесей. За счет применения селективного отбора имеется возможность использования высококальциевой золы как готового компонента без дополнительного помола. Способность оксида кальция вступать во взаимодействие с продуктами разложения глины с образованием волластонита предопределяет, к тому же, вероятность повышения прочности пористой керамики при введении высококальциевой золы в смеси для ее изготовления.

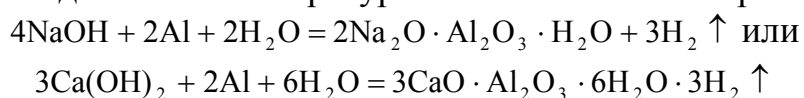
В качестве добавочных материалов для обеспечения условий поризации масс, повышения прочностных свойств поризованных смесей до и после обжига выбрали волластонит, гидроксид натрия, жидкое стекло, бутадиен-стирольный латекс и дисперсный алюминий марки ПАП-2.

При исследовании свойств сырья и полученных пористых керамических материалов применялись методы химического, рентгенофазового анализа (Дрон 3М), комплексный термический анализ, микроскопический, метод измерения электрокинетического (дзета-) потенциала на установке, разработанной с участием автора.

В соответствии со структурно-методологической схемой выполнение работы начинается с исследования свойств глинистого и техногенного силикатного сырья и изучения формирования фазового состава и свойств твердой матрицы пористой керамики из их смесей до и в процессе обжига. Выполнение работы завершается разработкой составов и технологии изготовления блочных теплоизоляционных материалов, их опытно-промышленным испытанием и разработкой технологического регламента и практических рекомендаций по изготовлению и применению керамических теплоизоляционных материалов.

В третьей главе (*Физико-химические процессы формирования фазового состава и свойств керамических теплоизоляционных материалов*) изложены процессы формирования фазового состава и свойств твердой матрицы пористой керамики до и в процессе обжига.

Исследования по формированию свойств твердой матрицы пористой керамики до обжига проводили в направлениях, отличающихся применением видов добавочных материалов для обеспечения прочностных свойств поризованных смесей и видов компонентов (гидроксида натрия или высококальциевой золы, выделяющей гидроксид кальция при смешивании ее с водой) в смесях для низкотемпературного вспенивания по реакциям:

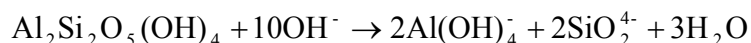
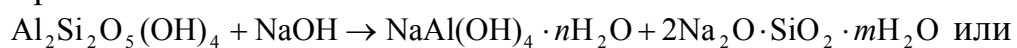


При проведении исследований по этим направлениям предполагалось, что нейтральные добавки типа волластонита способны оказывать существенное влияние на прочность сырца за счет физического взаимодействия между частицами глины и волластонита в процессе его затвердевания за счет сушки, выдержки, а высококальциевая зола и гидроксид натрия – за счет физико-химического и химического взаимодействия с

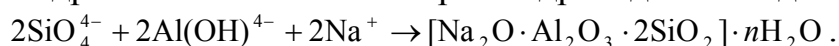
высокодисперсными и химически активными минералами глинистых пород, такими как каолинит, монтмориллонит, гидрослюда, как в процессе смешивания с водой, так и последующего затвердевания.

Предположение о влиянии на прочность сырца физико-химического взаимодействия высококальциевой золы с глинистыми породами сделано на основании наличия у нее способности к затвердеванию за счет проявления вяжущих свойств и вероятности влияния глинистых пород на этот процесс.

Предположение о влиянии на прочность сырца химического взаимодействия гидроксида натрия с минералами глинистых пород сделано на основании работ А.А. Новолудской, Т.Н. Авдеевой, Е.Д. Шукина и Е.В. Волкова. В соответствии с этими работами при взаимодействии щелочи с минералами глинистых пород внедрение OH^- – иона щелочи в координационную среду атомов Al и Si алюмосиликатов приводит к разрушению связей Si-O-Al, а затем Si-O-Si с выходом из решетки в раствор оксидов кремния и алюминия:



с последующим формированием по конденсационному механизму новой твердой фазы гидроалюмосиликатов натрия гидросодалитоподобного типа:



По результатам экспериментальных исследований установлено, что прочность твердеющих образцов полусухого прессования из глиносодержащих смесей наиболее интенсивно (на 13 – 19 %, при использовании аргиллитов и на 4 – 5 % при использовании монтмориллонит-каолининовой глины) возрастает при увеличении в них количества волластонита от 0,5 до 2 %. Дальнейшее увеличение количества добавки волластонита (от 2 до 8 %) в глиносодержащих смесях сопровождается сначала замедлением роста прочности образцов, а затем (выше 8 %) и его снижением, что связывается с развитием напряжений на границах частиц глины, претерпевающих усадку при сушке, и частиц волластонита, не испытывающих ее.

Прочность образцов полусухого прессования после их выдержки в эксикаторе над водой увеличивается с увеличением в глиносодержащих смесях количества гидроксида натрия 100 %-ной концентрации от 0,1 до 8 %, причем наиболее интенсивно при увеличении ее количества от 0,1 до 0,5 % (рисунок 1). Вязкость же глиняного шликера с увеличением количества добавки щелочи снижается, в том числе в первые минуты его приготовления и, что очень важно, судя по изменению количества осветленной жидкости над поверхностью шликера при его выдержке (рисунок 2), при отсутствии расслаиваемости.

На рентгенограммах образцов из смесей аргиллитов с гидроксидом натрия 100 %-ной концентрации в количестве 6 % отмечаются дополнительные линии небольшой интенсивности ($J_{\text{отн}} = 0,3 - 0,5$) с

межплоскостными расстояниями ($d = 6,31; 3,65; 2,58$)· 10^{-10} м, характерными для гидроалюмосиликата натрия, способствующего повышению прочностных свойств твердой фазы глинистых пород, а следовательно, и прочности поризованного сырца.

В системе зола-глина-вода также происходят сложные процессы физического и физико-химического взаимодействия компонентов.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что образцы из смеси глины с золой отвердевают за счет гидратации компонентов золы с образованием и кристаллизацией гидросиликатов кальция ($d = 3,049 \cdot 10^{-10}$ м – волокнистый гидросиликат; $d = 2,487 \cdot 10^{-10}$ м – гидросиликат состава $C_2S_3H_2$). Одновременно проявляется положительная роль глинистых минералов с трехслойным пакетом, способных аккумулировать воду в межпакетном пространстве и постепенно расходовать ее в процессе гидратации медленно гидратирующихся оксидов кальция и магния золы. Благодаря этому и демпфирующему действию глинистого компонента в твердеющей системе не происходят деструктивные процессы.

По изменению прочности твердеющих в эксикаторах над водой образцов, изготовленных полусухим прессованием из зологлиняных смесей с содержанием глины от 10 до 85 установлено (рисунок 3), что наименьшее количество глины с числом пластичности 19 – 29, достаточное для протекания бездеструктивного твердения в системе высококальцевая зола-глина-вода, составляет 20 – 25 %, максимальное 75 – 80 %.

Исследование процессов формирования свойств твердой матрицы пористой керамики при обжиге проводилось по результатам анализа влияния выбранных видов техногенного силикатного сырья и добавки волластонита на спекание и фазообразование глиносодержащих пород.

Для проведения исследований использовались образцы-цилиндры диаметром и высотой 25 мм, изготовленные полусухим прессованием при давлении 25 МПа. Установлено, что массы на основе легкоплавкой каолинит-монтмориллонитовой глины могут быть двухкомпонентными. Первоначальное количество жидкой фазы, необходимое для развития процесса спекания, образуется за счет самой глины и обеспечивает спекание образцов из масс на основе этой глины. При этом проявляемый волластонитом армирующий эффект обеспечивает повышение прочности образцов из масс с его добавками. Прочность образцов из масс с волластонитом увеличивается с 90 до 120 МПа (33 %) при введении его в количествах до 2 %.

Массы на основе монтмориллонит-каолинитовой изыхской глины могут быть поликомпонентными при введении в их состав плавня в виде стеклобоя в количестве от 10 до 30 % в зависимости от вида и содержания техногенного компонента. По результатам рентгенофазового анализа, исходя из анализа изменения относительных интенсивностей основных линий фаз на рентгенограммах образцов из соответствующих масс, установлено, что под влиянием плавня (стеклобоя), за счет вовлечения легкоплавких минералов

(альбита и ортоклаза в кварц-полевошпатовом сорском песке и оксида кальция в высококальциевых компонентах) усиливается образование расплава. Интенсивное образование расплава сопровождается улучшением спекания керамики и формированием новых фаз. В образовании новых фаз в массах с кварц-полевошпатовыми компонентами активное участие, кроме легкоплавких минералов, принимают кварц и глинистое вещество шихты.

В массах с высококальциевой золой в образовании волластонита, упрочняющего керамику, активное участие принимает свободный оксид кальция золы. Установлено, что при температурах обжига 1000 – 1050 °С связывается 3,8 – 5,0 % $\text{CaO}_{\text{св}}$. Возможность ограниченного количества оксида кальция вступать в реакцию с глинистым веществом и растворяться в стеклофазе объясняет наличие оптимума спекающего действия высококальциевой золы и шлака. Смещение же оптимумов в сторону больших значений при увеличении вводимого стеклобоя подтверждает это объяснение.

По результатам анализа свойств образцов из масс (таблица 2), спроектированных с учетом изложенных по спеканию и фазообразованию зависимостей, сделано заключение, что двухкомпонентные смеси из каолинит-монтмориллонитовой глины или аргиллитов с волластонитом в количестве 2 % и поликомпонентные смеси из глиносодержащих пород с кварц-полевошпатовым сорским песком или высококальциевым шлаком и с высококальциевой золой в количествах 15 – 45 % при содержании в них стеклобоя 20 – 25 % являются перспективными для формирования необходимых свойств твердой матрицы пористой керамики.

Таблица 2 – Свойства плотноспеченных образцов керамики

Показатель	Массовое содержание, %, непластичных компонентов в составах						
	Кв.-пш. песок / стеклобой		Шлак / стеклобой		Зола / стеклобой		Волласто- нит*
	15/20	45/20	15/20	45/20	15/20	45/25	2
Температура обжига, °С	1070	1070	1100	1100	1100	1100	1000
Усадка, %	2,1	6,1	1,1	0,7	0,4	0,1	0,9
Водопоглощение, %	5,8	2,5	6,3	8,1	12,8	18,6	10,4
Прочность при сжатии, МПа	210	270	290	270	118	84	116
Морозостойкость, циклы	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
Наличие известковых включений	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет

*Двухкомпонентный состав массы на основе аргиллитов, остальные трехкомпонентные составы на основе монтмориллонит-каолинитовой глины

В четвертой главе (Разработка составов и технологии изготовления керамических теплоизоляционных строительных материалов) приводятся результаты исследования по влиянию компонентного состава на

технологические свойства поризованных смесей до и после обжига, дается анализ свойств керамических теплоизоляционных материалов оптимальных составов, обосновывается технология изготовления блочных керамических теплоизоляционных материалов рекомендуемых составов, предлагается технология применения поризованного щебня в конструкции теплоизоляции перекрытия и излагаются результаты опытно-промышленных испытаний блочных теплоизоляционных керамических материалов.

Из анализа результатов изменения свойств шликера и вспененных масс, из оценки изменения свойств пористой керамики после обжига в зависимости от количества компонентов в исходных смесях сделано заключение, что наилучшим сочетанием свойств до и после обжига характеризуются поризованные двухкомпонентные смеси на основе аргиллитов при введении в них 30 % 2н раствора гидроксида натрия, при использовании B/T , равном 0,48 – 0,52, и содержании дисперсного алюминия в количестве 0,3 % и поликомпонентные золосодержащие смеси на основе монтмориллонит-каолининовой глины при введении высококальциевой золы в них в количествах 15 – 45 %, при использовании B/T , равном 0,55 – 0,62, и содержании 0,6 % дисперсного алюминия.

Для двухкомпонентных смесей на основе аргиллитов полезными являются добавки гипса или жидкого стекла. Добавка гипса в количестве 2 %, за счет быстрого схватывания, обеспечивает нулевую осадку поризованной смеси без заметного снижения вспучиваемости, набор прочности и возможность распалубки образцов через 1,5 – 2 час. Добавка жидкого стекла в количестве 0,5 – 1,0 % способствует снижению осадки (на 3 – 6 %) поризованных смесей, получению мелких, замкнутых и равномерно распределенных пор по объему образца, улучшению спекания поризованных образцов и увеличению их прочности с 2 до 4,5 – 5,0 МПа при повышении плотности с 700 до 750 кг/м³. Эффективность влияния жидкого стекла усиливается при введении 0,2 % бутадиенстирольного латекса.

С учетом положительного и отрицательного влияния каждого компонента на свойства поризованных смесей до и после обжига спроектировали составы масс и исследовали свойства пористых керамических образцов из них (таблицы 3 - 6).

Таблица 3 – Состав смесей на основе аргиллитов для пористой керамики

Компонент	Содержание компонента, % мас., в составе	
	1	2
Аргиллиты	98	96
Волластонит	2	2
Гидроксид натрия 2н раствор	30	30
Дисперсный алюминий	0,3	0,3
Жидкое стекло	0,5	-
Бутадиенстирольный латекс	0,2	-
Гипс строительный	-	2
B/T	0,5	0,52

Таблица 4 – Свойства поризованных образцов на основе аргиллитов после обжига

Показатель	Состав	
	1	2
Температура обжига, °С	1000	1000
Усадка линейная, %	3,4	1,2
Плотность, кг/м ³	750	590
Прочность при сжатии, МПа	5,2	1,8
Коэффициент теплопроводности расчетный, Вт/м·°С	0,279	0,199
Коэффициент теплопроводности фактический, Вт/м·°С	0,261	0,22

Таблица 5 – Состав золосодержащих смесей для пористой керамики

Компонент	Содержание компонента, % мас., в составе						
	1	2	3	4	5	6	7
Глина монтмориллонит-каолининовая	20	20	20	20	20	20	
Аргиллиты							20
Песок кварц-полевошпатовый	45	30	15				
Шлак высококальциевый				45	30	15	
Зола высококальциевая	15	30	45	15	30	45	30
Стеклобой	20	20	20	20	20	20	20
Дисперсный алюминий	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
V/T	0,55	0,55	0,6	0,55	0,55	0,6	0,6

Таблица 6 – Свойства поризованных золосодержащих смесей после обжига

Показатель	Состав						
	1	2	3	4	5	6	7
Температура обжига, °С	1100	1100	1120	1100	1120	1120	1000
Усадка линейная, %	7,2	6,7	9,2	6,2	8,1	7,8	4,2
Плотность, кг/м ³	530	480	510	320	430	410	520
Прочность при сжатии, МПа	2,1	1,7	2,8	1,3	3,1	2,4	2,9
Коэффициент теплопроводности расчетный, Вт/м·°С	0,171	0,147	0,162	0,080	0,124	0,115	0,166
Коэффициент теплопроводности фактический, Вт/м·°С	0,164	-	0,160	0,074	0,119	-	0,153

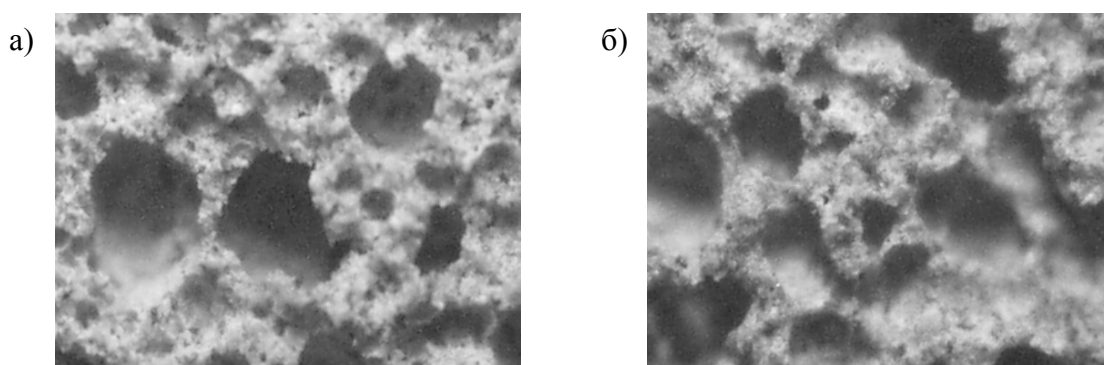
Свойства пористой керамики после обжига зависят от компонентного состава смесей, и эти зависимости находятся в соответствии с аналогичными зависимостями для плотной керамики.

Температура обжига пористой керамики, также как и плотной, тем ниже чем меньше содержание каолинита в глиносодержащей породе (таблицы 5, 6, состав 7). При одинаковом содержании каолинита в глине, применяемой для изготовления смесей, температура обжига пористой керамики, также как и плотной, тем ниже, чем меньше содержание высококальциевой золы и выше содержание кварц-полевошпатового сорского песка в смесях, из которых она изготавливается (таблица 6, составы 1 – 3). При одинаковой плотности, прочность керамики из смесей с высококальциевым шлаком больше прочности керамики с кварц-полевошпатовым сорским песком, что связано с фазовым составом пористой керамики. Тем самым подтверждается предварительный вывод о том, что свойства плотной керамики можно

использовать в качестве критерия прогнозирования свойств пористой керамики. Прогнозируемая прочность при сжатии пористой керамики, по сравнению с прочностью плотной керамики, меньше в 80 – 100 раз, а температура обжига выше на 20 – 30 °С.

На рентгенограммах образцов пористой керамики из золосодержащих смесей с высококальциевым шлаком отмечаются линии муллитоподобной фазы ($d = 2,68 \cdot 10^{-10}$ м, $J_{отн} = 1,5$) и волластонита ($d = 2,94 \cdot 10^{-10}$ м, $J_{отн} = 3$). На рентгенограммах образцов пористой керамики из смесей с кварц-полевошпатовым сорским песком, вместо линий волластонита фиксируются линии анортита ($d = 3,18 \cdot 10^{-10}$ м, $J_{отн} = 2,5$). Формирование этих фаз способствует повышению прочности керамики.

После обжига при оптимальных для каждого состава температурах получена пористая керамика с мелкими изолированными порами (рисунок 4). Прочность при сжатии пористой керамики находится в пределах 1,3 – 5,2 МПа, коэффициент теплопроводности – в пределах 0,08 – 0,28 Вт/м·°С при ее плотности в пределах от 320 до 750 кг/м³. В соответствии с требованиями стандартов разработанные составы пористой керамики относятся к группе теплоизоляционных ($R_{сж} < 2,5$ МПа) и конструктивно-теплоизоляционных ($R_{сж} > 2,5$ МПа).



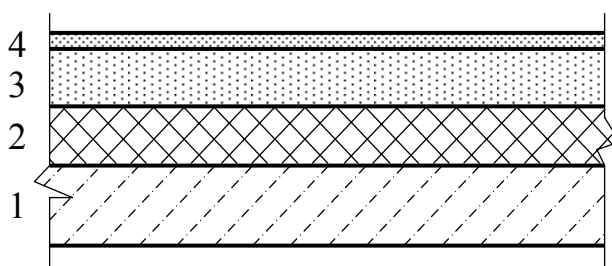
а – масса из поликомпонентной золосодержащей смеси; б – масса из двухкомпонентной смеси на основе легкоплавкой глины с добавкой волластонита

Рисунок 4 – Структура пористой строительной керамики

В одном из разделов этой главы представлены технологические схемы и режимы изготовления блочных теплоизоляционных материалов. При изготовлении блочных теплоизоляционных материалов из аргиллитов естественной влажности или из предварительно высушенных грубого помола с размером частиц 1 – 3 мм можно сначала приготовить шликер из твердых компонентов с подогретой водой путем перемешивания в течение 2 – 3 мин, в который затем добавить алюминиевую суспензию и дополнительно перемешать смесь в течение 1 – 1,5 мин. При изготовлении блочных теплоизоляционных материалов из предварительно высушенных и тонкомолотых компонентов с размером частиц менее 0,14 мм можно применять два метода: смешивать в течение 3 – 5 мин компоненты в сухом состоянии, затем вводить подогретую воду и дополнительно перемешивать

смесь до однородной текучей массы или готовить шликер из твердых компонентов, путем перемешивания в течение 2 – 3 мин, к которому затем добавить алюминиевую суспензию. При использовании обоих методов способность смесей загустевать и схватываться по времени совпадает с завершением процесса газовыделения, происходящего в течение 20 – 25 мин.

Кроме того, рассмотрена технология применения поризованного щебня в конструкции теплоизоляции перекрытия. Установлено, что при использовании поризованного щебня и песка в качестве засыпной теплоизоляции вследствие того, что теплозащитные свойства конструкции повышаются за счет снижения плотности и коэффициента теплопроводности слоя засыпки из-за образования межзерновой пустотности в пределах 40 – 42 %, сопротивление теплопередаче слоя из засыпной теплоизоляции, по сравнению со слоем из плитного материала одной и той же толщины, повышается в 2,08 раза, а масса 1 м² утепления снижается в 1,7 раза. А при использовании поризованного щебня и песка разработанной нами двухслойной комплексной конструкции (рисунок 5), на которую получено свидетельство РФ (№ 6816 на полезную модель), при сохранении теплозащитных свойств и негорючести конструкции снижается ее стоимость. Снижение стоимости разработанной конструкции обеспечивается за счет замены половины объема теплоизоляционного материала отходами лигнина (таблица 7). Негорючесть конструкции достигается защитой от возгорания органического теплоизоляционного материала слоем из неорганического поризованного щебня и песка (рисунок 5). При нарушении же конструкции теплоизоляции и воздействии источника огня возгорание органического теплоизоляционного материала будет сопровождаться пересыпанием поризованного щебня и песка в зону горения и прекращением в нее за счет этого доступа воздуха.



1 – плита перекрытия с пароизоляцией; 2 – слой нейтрализованного лигнина; 3 – слой поризованного керамического щебня и песка; 4 – глинопесчаная корка

Рисунок 5 – Конструкция теплоизоляции перекрытия

Опытно-промышленные испытания блочных теплоизоляционных материалов проводили в соответствии с технологическим регламентом, разработанным с участием автора диссертации, на Усть-Абаканском кирпичном заводе (Хакасия). Применяемые в диссертационной работе для экспериментальных исследований аргиллиты являются базовым сырьем для получения керамического кирпича на этом предприятии. Использовали

предварительно подсушенные и измельченные до прохождения через сито с размером ячейки 0,14 мм: аргиллиты и волластонит. Высококальцевую золу из электрофильтров 3-го поля Абаканской ТЭЦ и селективно отобранный в хвостохранилище кварц-полевошпатовый сорский песок с $M_k = 0,65$ использовали как готовые компоненты. Изготовление блочных теплоизоляционных материалов проводили по литьевой технологии с применением перемешивания шликера и алюминиевой суспензии в пропеллерной мешалке. Распалубку блоков проводили после их сушки.

Таблица 7 – Расчетные значения свойств конструкции перекрытия

Наименование теплоизоляционного материала	Свойства материала		Свойства конструкции		
	Плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности (λ_d), Вт/м·°C	Толщина слоя (δ), мм	Сопrotивление теплопередаче (R_0), м ² ·°C/Вт	Масса 1 м ² утепления, кг
Однослойная конструкция					
Плитный материал	510-550	0,16	0,34	2,125	173-187 (180)
Зернистый поризованный материал	306-330 (318)	0,073-0,082 (0,078)	0,34	4,68-4,16 (4,42)	104-112 (108)
Двухслойная конструкция					
Лигнин нейтрализованный	300	0,07	0,17	2,43	51
Зернистый поризованный материал	318	0,078	0,17	2,18	54
		Итого:	0,34	4,6	106

*В скобках приведены средние значения показателей

Результаты производственного опробования подтверждают результаты лабораторных исследований по разработке теплоизоляционных керамических материалов. После обжига при температуре 980 – 1000 °C из двухкомпонентной смеси (аргиллиты – 98 %, волластонит – 2 %) и смеси поликомпонентного состава (аргиллиты и стеклобой по 20 %, кварц-полевошпатовый сорский песок и высококальцевая зола по 30 %) получены блочные теплоизоляционные материалы с прочностью при сжатии 2,8 – 4,8 МПа при плотности 510 – 690 кг/м³.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1 Формирование прочности поризованных глиносодержащих смесей до обжига при использовании в их составах гидроксида натрия обусловлено образованием гидроалюмосиликата натрия. Формирование прочности поризованных глиносодержащих смесей с высококальцевой золой обусловлено образованием гидросиликатов кальция и демпфирующим действием глинистого компонента в твердеющей системе зола-глина-вода. При этом минимальное количество глинистого компонента с числом пластичности 19 – 29 в смесях с высококальцевой золой для бездеструктивного твердения составляет 20 – 25 %, максимальное 75 – 80 %.

2 Добавка волластонита в массы на основе глиносодержащих пород в количестве 2 % обеспечивает увеличение прочности сырца на 4 – 19 % в зависимости от их вида. Дальнейшее увеличение добавки волластонита (от 2 до 8 %) сопровождается сначала замедлением роста прочности сырца, а затем (более 8 %) и его снижением.

3 Равномерная мелкозернистая структура поризованных двухкомпонентных смесей из аргиллитов (98 %) с добавкой волластонита (2 %) и их прочность до обжига обеспечиваются при введении в них 30 % 2н раствора гидроксида натрия при B/T от 0,48 до 0,52, содержании дисперсного алюминия 0,3 %. Равномерная мелкозернистая структура поризованных поликомпонентных золосодержащих смесей и их прочность до обжига достигаются при введении высококальцевой золы в количествах 15 – 45 % при B/T , равном 0,55 – 0,62 и содержании дисперсного алюминия в количестве 0,6 %.

4 Добавки гипса в количестве 2 % или жидкого стекла в количестве 0,5 – 1,0 % в смеси с гидроксидом натрия способствуют снижению их осадки после поризации и повышению прочности до обжига. Эффективность влияния жидкого стекла усиливается при введении 0,2 % бутадиенстирольного латекса.

5 Составы спекающихся двухкомпонентных масс из легкоплавкого глинистого сырья (каолинит-монтмориллонитовой глины, аргиллитов) с волластонитом в количестве 2 % и поликомпонентных смесей из глиносодержащих пород с кварц-полевошпатовым сорским песком или высококальцевым шлаком и с высококальцевой золой в количествах 15 – 45 % при содержании стеклобоя в них 20 – 25 % можно использовать как базовые для получения пористой керамики, а свойства плотной керамики можно применять для прогнозирования свойств пористой керамики. Прогнозируемая прочность при сжатии пористой керамики, по сравнению с прочностью плотной керамики, снижается в 80 – 100 раз, а температура обжига повышается на 20 – 30 °С.

6 Увеличение прочности керамики из глиносодержащих масс с кварц-полевошпатовым сорским песком при образовании достаточного количества жидкой фазы в процессе обжига достигается за счет формирования анортита и муллитоподобной фазы, с высококальцевой золой и шлаком – за счет формирования волластонита. В образовании волластонита при обжиге шлако- и золосодержащих масс активное участие принимает свободный оксид кальция высококальцевых компонентов. При температуре обжига 1000 °С связывается 3,8 % $\text{CaO}_{\text{св}}$, при температуре обжига 1050 °С – 5 %, больше, чем его может быть введено с оптимальными количествами этих компонентов.

7 Температура обжига пористой керамики тем ниже, чем меньше содержание каолинита в глинистой породе, чем ниже содержание высококальцевой золы и выше содержание кварц-полевошпатового компонента в смесях, из которых она изготавливается. Температура обжига керамики из смесей, содержащих аргиллиты составляет 980 – 1000 °С,

температура обжига керамики из золосодержащих смесей на основе монтмориллонит-каолининовой глины 1100 – 1120 °С.

8 Изготовление пористых керамических материалов из аргиллитов природной влажности или подсушенных, но грубого помола, с размером частиц 1 – 3 мм, проводится путем смешивания предварительно подготовленного шликера с алюминиевой суспензией. Изготовление пористых керамических материалов из предварительно подсушенных и тонкомолотых компонентов с размером частиц менее 0,14 мм проводится либо путем добавления подогретой до 50 – 60 °С воды, в которую, если требуется, вводится гидроксид натрия с жидким стеклом и бутадиенстирольным латексом, в смешанные в сухом состоянии твердые компоненты, либо путем смешивания предварительно подготовленного шликера с алюминиевой суспензией. Способность смесей загустевать и схватываться по времени совпадает с завершением процесса газовыделения, происходящего в течение 20 – 25 мин.

9 Разработанная технология применения поризованного щебня и песка в конструкции теплоизоляции перекрытия позволяет в 2,08 раза повысить сопротивление теплопередаче слоя теплоизоляции, снизить массу 1 м² утепления в 1,7 раза и расширить возможности применения сгораемых органических теплоизоляционных материалов (лигнина) в конструкциях.

10 Опытно-промышленные испытания блочных теплоизоляционных керамических материалов, проведенные в соответствии с разработанным технологическим регламентом на Усть-Абаканском кирпичном заводе, подтверждают результаты лабораторных научных исследований по их разработке.

Основные положения диссертации опубликованы в 19 работах, в том числе:

1 Шильцина А.Д., Селиванов В.М., **Селиванов Ю.В.** Применение вскрышных пород в производстве строительной керамики // Достижения науки и техники – развитию Сибирских регионов: Тез. докл. Всероссийск. науч.-техн. конф. с междунар. участием. - Красноярск, 1999. - Ч.3. – С.35 - 36.

2 Селиванов В.М., Шильцина А.Д., **Селиванов Ю.В.** Возможности целенаправленного повышения однородности и качества высококальциевых зол ТЭЦ / Современные строительные материалы: Труды науч. - техн. конф. – Новосибирск: НГАСУ, 2000. – С. 63 - 65

3 Селиванов В.М., Шильцина А.Д., **Селиванов Ю.В.** Техногенная сырьевая база для строительства в Республике Хакасия // Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов (инновационный и инвестиционный потенциалы): Материалы Всероссийской науч.- практич. конф. с междунар. участием. – Красноярск.: КГТУ, - 2000. – Ч. 3. - С. 212 - 213.

4 Гныря А.И., Селиванов В.М., Шильцина А.Д., **Селиванов Ю.В.** Установка для исследования электрических и магнитных воздействий на силикатные материалы / Известия вузов. Строительство. – 2001. - № 2-3. - С.64.

5 Селиванов В.М., Шильцина А.Д., **Селиванов Ю.В.**, Белый В.В. Технология малообъемного производства порошковых смешанных вяжущих / Цемент и его применение. – 2001. - № 1. – С. 38 - 40.

6 Шильцина А.Д., Селиванов В.М., **Селиванов Ю.В.** Особенности структурообразования керамики на основе зернистых отходов промышленности / Достиж. науки и техники – развитию сибирских регионов: Мат-лы 3-ей Всеросс. науч. - практич. конф. с междунар. участием.– Красноярск., 2001.– Ч. 3. - С. 130 - 132.

7 Шильцина А.Д., Селиванов В.М., **Селиванов Ю.В.** Стеновые безобжиговые и керамические камни из техногенного сырья / Вестник ХТИ КГТУ. - Абакан, 2001.- № 10. - С.104-109.

8 **Селиванов Ю.В.** Возможность получения теплоизоляционных керамических материалов из техногенного сырья Хакасии / Сб. докл. и тез. докл. молодых ученых ХТИ-филиала КГТУ. - Абакан, 2003. – С.71-74.

9 Карташова Н.А., **Селиванов Ю.В.**, Губарев М.И. Спекание, структура и свойства строительной керамики из масс с высококальциевой золой / Тез. 4-ой Всеросс. студ. нач.-практич. конф. “Химия и химическая технология в XXI веке”. – Томск: Изд. ТПУ, 2003. – С. 22.

10 **Селиванов Ю.В.** Структура и фазовый состав пористой строительной керамики // Сб. материалов III Всероссийской науч.-практич. конф. “Экология и ресурсо- и энергосберегающие технологии на предприятиях народного хозяйства. – Пенза, 2003. – С. 39 – 41.

11 **Селиванов Ю.В.**, Шильцина А.Д. Технология изготовления пористой строительной керамики // Доклады и тезисы докладов 4-ой региональной науч.-практич. конф. “Интеллектуальные ресурсы ХТИ – филиала КГТУ - Хакасии”. – Абакан. – 2003. – С. 24 – 25.

12 **Селиванов Ю.В.**, Шильцина А.Д. Влияние компонентов масс на формирование структуры и свойств пористой керамики // Доклады и тезисы докладов 4-ой региональной науч.-практич. конф. “Интеллектуальные ресурсы ХТИ – филиала КГТУ - Хакасии”. – Абакан. – 2003. – С. 25 – 26.

13 Селиванов В.М., **Селиванов Ю.В.** Радиационная безопасность строительных материалов на основе сырья Хакасии // Доклады и тезисы докладов 4-ой региональной науч.-практич. конф. “Интеллектуальные ресурсы ХТИ – филиала КГТУ - Хакасии”. – Абакан. – 2003. – С. 27 – 28.

14 **Селиванов Ю.В.**, Верещагин В.И., Шильцина А.Д. Получение и свойства пористой строительной керамики / Известия Томского политехнического университета. - Томск, 2004.- № 1, том 307. - С.107-113.

15 **Селиванов Ю.В.**, Верещагин В.И. Исследование составов и свойств глинистого сырья Хакасии / Проблемы геологии и освоения недр: Труды Восьмого симпозиума им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 2004. – С. 888 – 889.

16 **Селиванов Ю.В.**, Верещагин В.И. Формирование прочности строительных материалов из смесей глин с высококальциевой золой / Проблемы геологии и освоения недр: Труды Восьмого симпозиума им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 2004. – С. 890 – 891.

17 **Селиванов Ю.В.**, Шильцина А.Д., Королькова Н.Н. Исследование физико-химических процессов получения пористой керамики из смесей, содержащих глину и высококальциевую золу/ Сб. докладов Международной науч. практич. кнф. «Проблемы и достижения строительного материаловедения» - Белгород, 2005. – 3 с.

18 **Селиванов Ю.В.**, Шильцина А.Д., Королькова Н.Н. Особенности глинистого и каолинового сырья Хакасии и юга Красноярского края / Сб. докладов Международной науч. практич. конф. «Проблемы и достижения строительного материаловедения» - Белгород, 2005. – 3 с.

19 Селиванов В.М., Шильцина А.Д., **Селиванов Ю.В.** Конструкция теплоизоляции перекрытия. Свидетельство № 6816 на полезную модель, РФ, кл. 6Е 04 В 5/00 – Оpubл. 16.06.1998, бюл. № 6.