

Министерство образования Российской Федерации
Братский государственный технический университет

Н.А. Лохова
И.А. Макарова
С.В. Патраманская

ОБЖИГОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Братск 2002

УДК [666.972.125 + 666.3/7] (075.8)

Лохова Н.А., Макарова И.А., Патраманская С.В. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема. - Братск: БрГТУ, 2002. - 163 с., ил.

ISBN 5-8166-0062-1

В предлагаемой монографии всесторонне рассмотрены проблемы, связанные с изготовлением обжиговых строительных материалов на основе дисперсного техногенного сырья – микрокремнезема. Приведен отечественный и зарубежный опыт использования кремнеземистых пылеватых отходов при изготовлении строительных материалов. Представлены результаты исследований композиций на основе микрокремнезема и добавок природного и техногенного происхождения с целью получения лицевых, стеновых и теплоизоляционных обжиговых материалов.

Книга предназначена для научных работников, аспирантов, студентов вузов, магистрантов и работников стройиндустрии.

Научный редактор **К.А. Никифоров**, д-р техн. наук, проф., академик РАЕН, заслуж. деятель науки Российской Федерации и республики Бурятия

Рецензент **В.Ф. Завадский**, д-р техн. наук, проф. кафедры строительных материалов и специальных технологий (НГАСУ)

О $\frac{3306000000 - 105}{8К9(03) - 02}$ Без объявл.

ISBN 5-8166-0062-1

© Лохова Н.А.
Макарова И.А.
Патраманская С.В., 2002

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1. Проблемы утилизации дисперсных кремнеземсодержащих отходов и пути их решения	6
1.1. Специфика образования.....	6
1.2. Особенности состава и свойств.....	13
1.3. Сравнительная оценка основных показателей микрокремнезема в соответствии с требованиями стандартов различных стран	14
1.4. Использование микрокремнезема при изготовлении керамических изделий.....	21
1.5. Анализ технологических схем уплотнения микрокремнезема в производственных условиях	23
2. Характеристика микрокремнезема Братского алюминиевого завода и добавок в керамические массы	30
2.1. Микрокремнезем Братского алюминиевого завода	30
2.2. Корректирующие добавки	37
2.2.1. Характеристика глиежей Богучанского месторождения	37
2.2.2. Характеристика жидкого стекла на основе микрокремнезема	41
2.2.3. Характеристика золы-унос Иркутской ТЭС-7 г. Братска	41
2.3. Радиометрические исследования МК, глиежей и золы-унос	44
3. Разработка ресурсо- и энергосберегающей технологии изготовления керамических материалов на основе микрокремнезема.....	45
3.1. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема и глиежей	48
3.1.1. Физико-механические характеристики материала из двухкомпонентной шихты (микрокремнезем + глиежи)	50
3.1.2. Физико-механические характеристики материалов из трехкомпонентных смесей (микрокремнезем + глиежи + хлористые соли)	60
3.1.3. Изучение морозостойкости материалов на основе шихт рациональных составов	69
3.1.4. Особенности формирования фазового состава, поровой структуры и свойств керамического черепка на основе микрокремнезема и глиежей	75
3.2. Обжиговые материалы пониженной средней плотности на основе микрокремнезема и жидкого стекла	94
3.2.1. Физико-механические характеристики материалов полусухого прессования и пластического формования	96
3.2.2. Физико-механические характеристики материалов, полученных методом вспучивания	104

3.2.3. Исследование особенностей фазо- и структурообразования материалов полусухого прессования и пластического формования	114
3.2.3.1. Фазообразование	115
3.2.3.2. Поровая структура	121
4. Техничко-экономические и экологические аспекты эффективности применения микрокремнезема как основного сырья для керамических масс	127
4.1. Описание предлагаемой технологии	127
4.2. Оценка качества опытных партий изделий	128
4.3. Экономическая эффективность	133
4.4. Экологическая эффективность	135
Общие выводы	141
Список литературы	144
Приложение 1. Уравнения регрессии зависимостей основных свойств изделий полусухого прессования из двухкомпонентной шихты (МК+ГЛ)	155
Приложение 2. Уравнения регрессии зависимостей основных свойств изделий полусухого прессования из трехкомпонентной шихты (МК + ГЛ + хлористая соль)	156
Приложение 3. Описание основных технологических процессов при изготовлении кирпича с добавками глиежей и хлористой соли	158
Приложение 4. Описание основных технологических процессов при изготовлении кирпича из микрокремнезема с добавкой жидкого стекла	160
Приложение 5. ИК-спектры гранулята с добавкой золы-унос	162

ВВЕДЕНИЕ

Проблема снижения строительных и эксплуатационных затрат, себестоимости материалов особенно актуальна в суровых климатических условиях Сибири. В полной мере это относится к производству керамических материалов, которое требует значительных расходов на разведку, добычу сырья, его переработку и обжиг.

Минимизация энергозатрат при изготовлении обжиговых материалов может быть достигнута вовлечением в производство техногенного сырья, имеющего «тепловое прошлое», с частичной или полной аморфизацией структуры. К таким сырьевым источникам можно отнести микрокремнезем – крупнотоннажный отход кремниевого и ферросплавного производства.

Несмотря на имеющиеся преимущества этого техногенного сырья (исходную дисперсность, повышенную физико-химическую активность, наличие невыгоревшей органики), реализация потенциальных возможностей микрокремнезема в рамках существующих технологических подходов невозможна. Так, в сопоставлении с глинистыми породами этот техногенный продукт в естественном виде нуждается в повышенных температурах для обеспечения спекания черепка. Непластичность и высокая удельная поверхность частиц обуславливают ограничения по способам формования и неудовлетворительное прессование сырца.

Таким образом, микрокремнезем может быть пригоден в качестве основного сырья для производства обжиговых материалов только при реализации новых технологических подходов.

Введение, разделы 1.1, 1.4, 1.5, главы 2, 3 и 4, общие выводы написаны Н.А. Лоховой (за исключением подразделов 2.2.2, 2.2.3, 3.2.2, написанных – С.В. Патраманской и 3.1.3 – И.А. Макаровой); разделы 1.2 и 1.3 написаны И.А. Макаровой.

Авторы выражают благодарность И.С. Рубайло (г. Красноярск, КрасГАСА), С.С. Каприелову и А.В. Шейнфельду (г. Москва, НИИЖБ), М.А. Садовичу, К.С. Елкину и М.Т. Орлову (г. Братск) за ценные замечания и поддержку при выполнении работы.

1. ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

1.1. Специфика образования

По существующим оценкам состояние промышленности сейчас таково, что только 2% потребляемых природных ресурсов превращается в конечную продукцию, все остальное переходит в отходы. Более 80 млрд т отходов накоплено на территории России [1]. Особенно остро экологические проблемы проявляются в городах, перенасыщенных промышленными предприятиями (Новокузнецк, Братск, Челябинск, Красноярск, Шелехов и др.), где значительное загрязнение окружающей среды происходит в результате деятельности металлургических производств. Предотвратить загрязнение практически невозможно из-за специфики высокотемпературной технологии восстановления руд (1500...2000 °С). Так, при производстве ферросилиция и кристаллического кремния в процессе выплавки металла образуются в больших количествах газообразные вещества и пылевидные отходы. Источником последних являются частицы загружаемого сырья и продуктов плавки, а также продукты реакций, происходящих в высокотемпературной зоне.

Схема получения кремния и ферросилиция представлена на рис. 1.1 [2].

Дисперсная пыль имеет разные названия, которые приведены в специальной литературе: дисперсный кремнезем, микросилика («microsilika»), аэросил, высокодисперсная двуокись кремния, «Condensed Silica Fume» (CSF), кремнеземсодержащая пыль, микрокремнезем, силикатный дым. Далее употребляется термин «микрокремнезем» (МК).

При производстве ферросилиция в зоне дуги, под слоем шихты, происходит возгонка кремнезема с образованием монооксида кремния. В верхних более холодных слоях шихты происходит конденсация монооксида, часть которого потоком газов выносится на поверхность колошника, где он окисляется до двуокиси кремния и улавливается аппаратами газоочистки. Для очистки газов от пыли обычно используется сухая и мокрая газоочистки. В отходящих газах электродуговых печей содержится пыль двух типов: первичная, образующаяся из шихт и содержащая частицы кокса, древесного угля, кварца, железа, и вторичная, образующаяся в процессе

технологии и при сгорании частично или полностью восстановленного кремния и других элементов. Количество первичной пыли, характеризующейся более низкой дисперсностью, составляет около 10% от общего ее содержания в газах. Гранулометрический состав этой пыли позволяет улавливать ее в обычных установках сухой и мокрой очистки. Весомую долю (около 90%) составляет вторичная высокодисперсная пыль, в которой присутствуют преимущественно (75...90%) частицы размером 2 мкм [1].

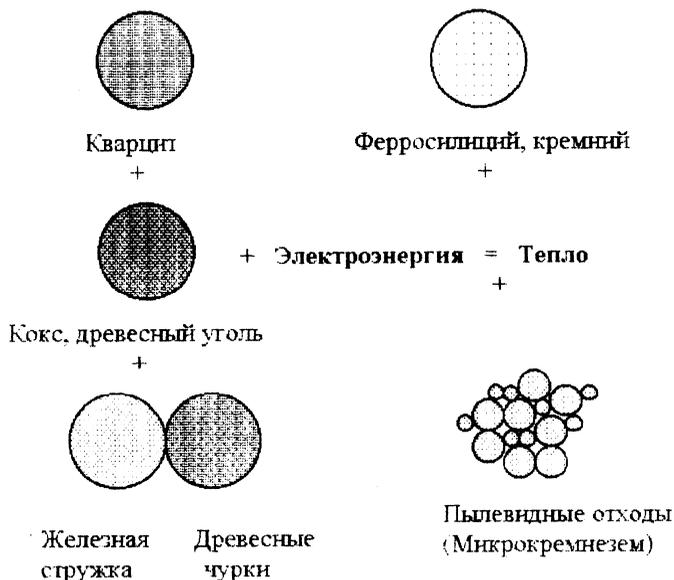


Рис. 1.1. Схема получения кремния и ферросилиция

Особенности образования МК рассмотрены на примере крупнейших металлургических предприятий Сибири: Братского алюминиевого завода и ОАО «Кузнецкие ферросплавы».

На Братском алюминиевом заводе (БрАЗ) при производстве кристаллического кремния МК осаждается из газов, отходящих от печи выплавки, в специальной системе газоочистки, представляющей собой цепь аппаратов и транспортных устройств (рис. 1.2 и 1.3). Поток удаляемых газов распределяется на три установленных параллельно электрофильтра. Перед электрофильтрами находится форкамера. Каждый электрофильтр имеет четыре поля, состоящих из левой и правой половин с бункерами для сбора осаждённой пыли МК. Все правые бункера электрофильтров и правые части фор-

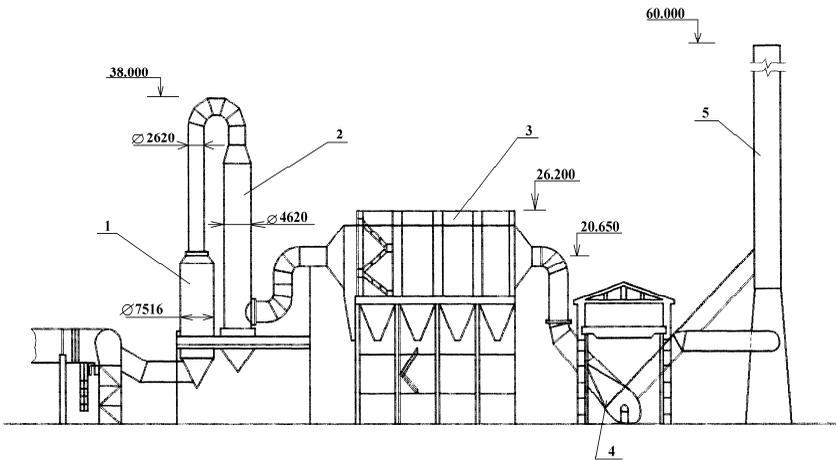


Рис. 1.2. Схема технологии газоочистки на БрАЗе:

1 – прямоточный циклон; 2 – скруббер полного испарения; 3 – электрофильтр; 4 – дымосос; 5 – дымовая труба

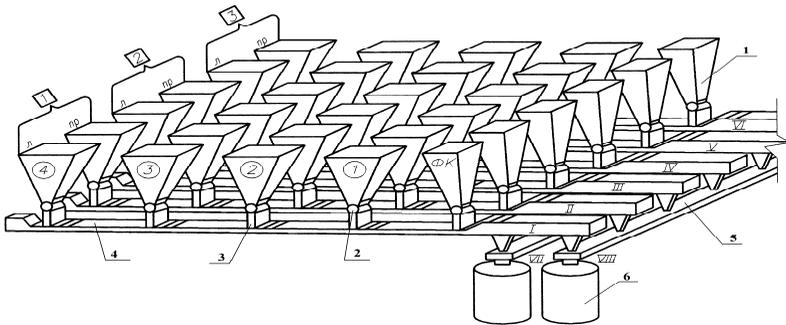


Рис. 1.3. Схема транспортеров для удаления пылеотходов на уровне бункеров электрофильтров:

1 – бункер электрофильтров; 2 – питатель шлюзовой; 3 – течка; 4 – скребковый конвейер; 5 – сборочный конвейер; 6 – аппарат с перемешивающим устройством; 1, 2, 3, 4 – поля электрофильтров; ФК – форкамера; I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII – нумерация конвейеров; л – левая нитка электрофильтров; пр – правая нитка электрофильтров

камер находятся соответственно над правыми нитками скребковых транспортёров, левые – над левыми [3]. Транспортёры подают пыль на два сборных скребковых транспортёра, ведущих к аппарату с перемешивающими устройствами (объём 10 м^3), в котором об-

разуется суспензия (шлам микрокремнезема), направляемая в шламохранилища. По данным НИИгаза средний проектный выход осажденного МК от одной печи – 970 кг/ч при КПД газоочистки 95,3%, а среднее расчетное соотношение осаждаемого МК по полям электрофильтров (от первого к четвертому) - 50:30:15:5. Исследованиями ЛИСМ ПТИ под руководством Г.Л. Гершановича установлено, что выход осаждаемой пыли значительно меньше проектного и составляет 740 кг/ч, а среднее соотношение по полям равно 38,9:34,9:18,4:8.

В ОАО «Кузнечные ферросплавы» все закрытые печи оборудованы газоочистными установками, в которых газоочистка осуществляется мокрым способом: «наклонный орошаемый газоход – скруббер – труба Вентури – каплеуловитель» (рис. 1.4). В комплексе они обеспечивают пылеулавливание на 99,96...99,99%.

Отведенный от закрытой печи газ попадает в наклонный орошаемый газоход, основным назначением которого является снижение температуры газа с 800...1050 °С до 60...80 °С. Здесь газ обильно насыщается водой. Уловленная водой пыль (степень газоочистки 40%) в виде пульпы стекает в скруббер, куда попадает и насыщенный влагой газ, который движется снизу вверх, а разбрызгиваемая форсунками вода – вниз. Температура газа снижается до 18...50 °С. Содержащиеся в газе частицы пыли при контакте с каплями воды коагулируют и выпадают из газового потока под действием гравитационных сил. Из скруббера газ по орошаемому газоходу поступает в трубу Вентури, эффективность которой определяется гидравлическим перепадом в горловине, где газ приобретает большие скорости (140...180 м/с и выше) и где таким образом создается интенсивная турбулизация, которая обеспечивает хорошее перемешивание пылегазового потока с тонкораспыленной водой, смачивание частиц пыли и коагуляцию. Отвод шлама происходит через каплеуловитель.

Очистка газов открытых печей осуществляется сухим способом в тканевых фильтрах. В ОАО «Кузнечные ферросплавы» применяется схема регенерации обратной поддувки (рис. 1.5 и 1.6). Загрязненные газы из общего коллектора подводятся к бункерам рукавных фильтров, одновременно являющихся накопителями пыли, которая оседает на внутренней поверхности рукава. Регенерация рукава осуществляется за счет создания отрицательного давления (разряжения). При закрытом клапане подачи газа открывается

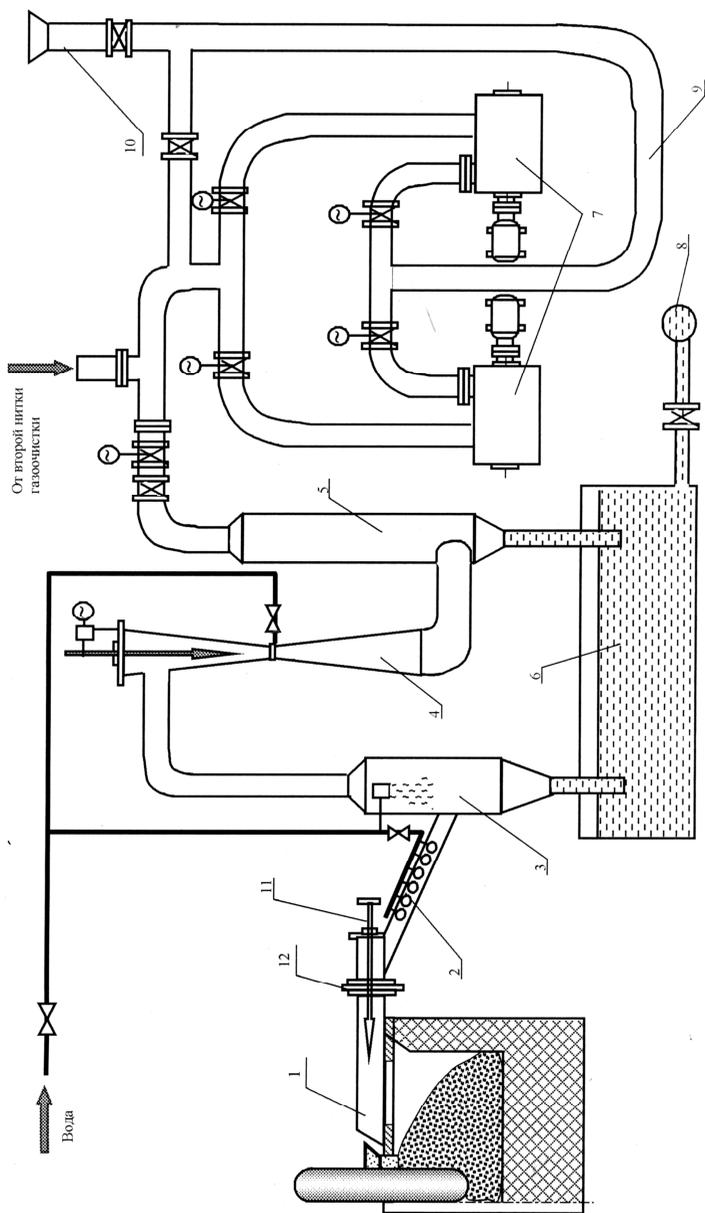


Рис. 1.4. Принципиальная схема газочистки закрытых печей на ОАО «Кузнечные ферросплавы»:

1 – газозаборный патрубок; 2 – наклонный газодук; 3 – скруббер; 4 – труба Вентури; 5 – каплеуловитель; 6 – гидрозатвор; 7 – газодувка; 8 – шламопровод; 9 – коллектор чистого газа; 10 – свеча; 11 – шуровка; 12 – перекидной клапан

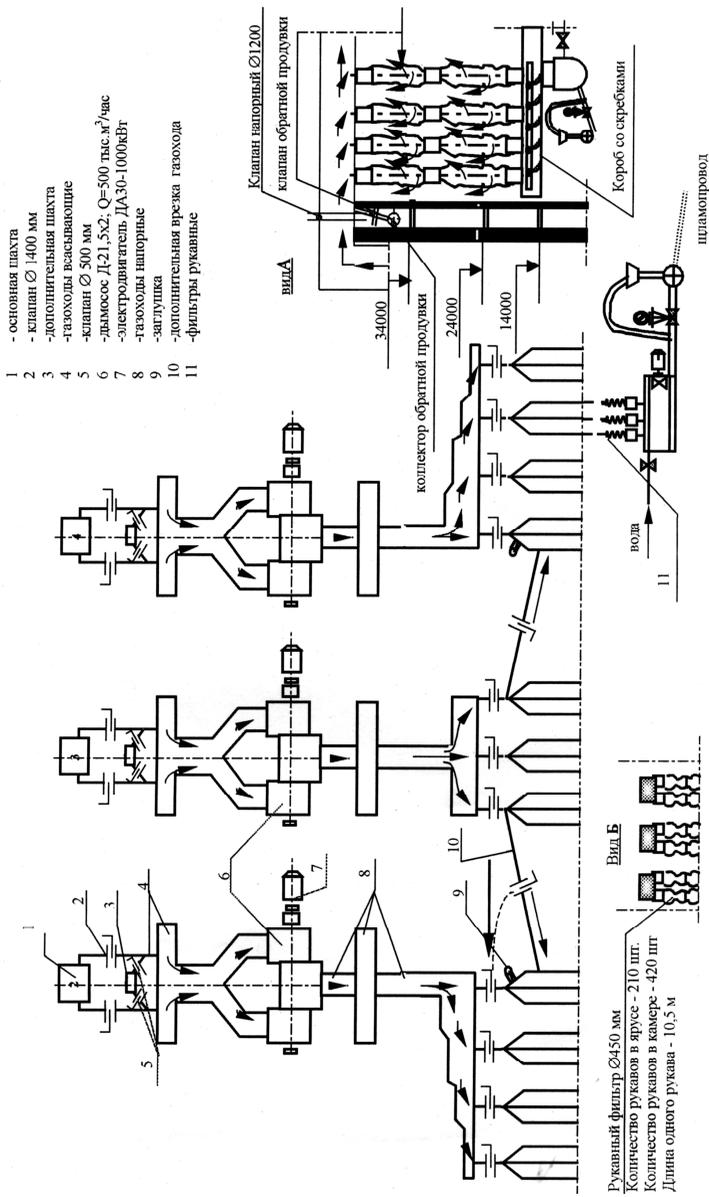


Рис. 1.5. Технологическая схема газоочистки открытых печей на ОАО «Кузнечные ферросплавы»:

1 – основная шахта; 2 – клапан (d 1400 мм); 3 – дополнительная шахта; 4 – газходы всасывающие; 5 – клапан (d 500 мм); 6 – дымосос; 7 – электродвигатель; 8 – газходы напорные; 9 – заглушка; 10 – дополнительная врезка газхода; 11 – фильтры рукавные

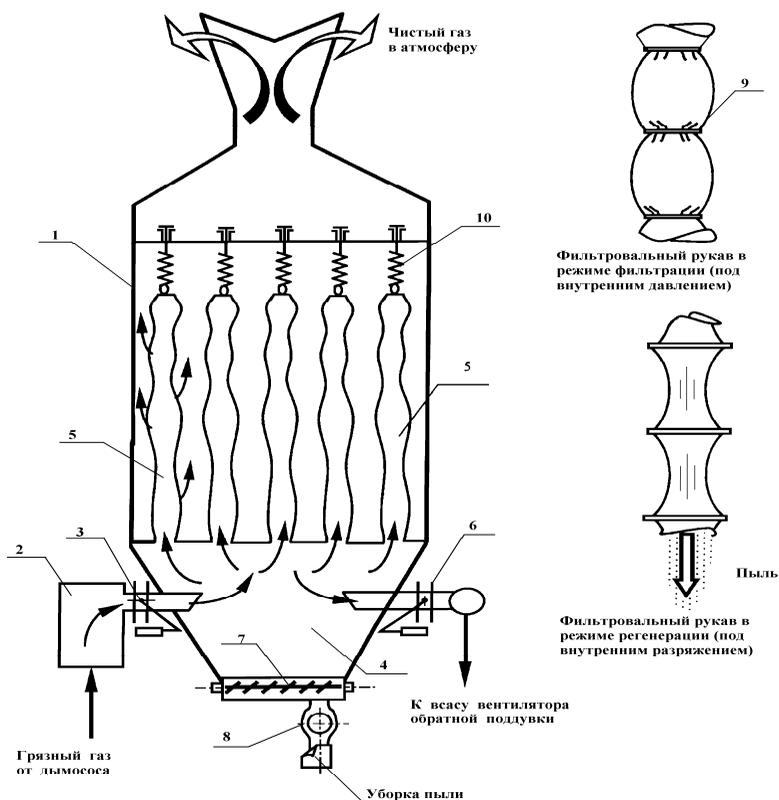


Рис. 1.6. Схема газоочистки в тканевых фильтрах с нижней раздачей газа:

1 – камера фильтров; 2 – коллектор грязного газа; 3 – клапан; 4 – бункер для пыли; 5 – фильтровальный рукав; 6 – клапан обратной поддувки; 7 – шлюзовый питатель; 8 – транспортер пыли; 9 – стальные кольца; 10 – механизм натяжения фильтра

клапан на патрубке обратной поддувки, соединенный с вентилятором, который создает постоянное разрежение; осажденная на внутренней поверхности корка пыли разрушается и сыпается вниз – в бункер.

Все виды пылевидных отходов кремниевого и ферросплавного производства опасны для здоровья человека из-за высокого содержания в них высокодисперсного диоксида кремния или присутствия шестивалентного хрома, оксида марганца и др. Известно, что кристаллический кремнезем, кварцит, может вызывать силикоз.

Однако многочисленные исследования доказывают, что вышеназванные отходы образуются, в основном, в аморфном состоянии, а следовательно, менее опасны, чем кристаллический материал. Норвежские ученые подтвердили пороговую границу вдыхаемой пыли – 2 мг/м^3 [4]. В соответствии с программой экологически безопасного промышленного развития (ESID), разработанной ЮНИДО и утвержденной резолюцией Генеральной Ассамблеи ООН, оптимальным вариантом является проектирование агрегатов с минимальным количеством отходов. Утилизация отходов возможна по нескольким направлениям:

- уничтожение отходов с переводом их в безопасные продукты;
- консервация отходов в безопасном состоянии;
- использование «свежих» отходов в производственном процессе;
- применение «свежих» отходов на предприятиях других отраслей промышленности.

Для того чтобы выявить проблемы, связанные с использованием кремнеземсодержащих пылевидных отходов, необходимо оценить их состав и свойства.

1.2. Особенности состава и свойств

Несмотря на различия в химическом составе, цвете и содержании углерода, мельчайшие пылевидные частицы, являющиеся отходами производства кремния и ферросилиция, обладают некоторыми общими свойствами:

- представляют собой конденсаты паров кремния (монооксида кремния);
- преимущественно состоят из глобул, средний диаметр которых составляет $0,1...0,2 \text{ мкм}$ (в 100 раз меньше размера частиц цемента);
- являются аморфными;
- характеризуются высоким содержанием SiO_2 (84...98%);
- вызывают проблемы хранения и транспортировки.

Цвет пыли варьируется от светло-серого до почти черного, что, в основном, зависит от содержания углерода и в меньшей степени – от наличия железа. Истинная плотность составляет $2200...2300 \text{ кг/м}^3$. При производстве других кремнийсодержащих сплавов, например ферросиликохрома и силикокальция, этот показатель может быть выше указанного значения.

Температура выплавки различных кремнийсодержащих сплавов неодинакова. Так, при производстве кристаллического кремния температура выше, чем при выплавке ферросилиция с содержанием кремния 40...50%. С этим фактором связаны различия в химическом и гранулометрическом составе. Характерно, что частицы задержанной пыли представляют собой не отдельные микроглобулы, а образуют конгломераты из мелких частичек диаметром 0,01...2 мкм [2].

Исключительно высокая дисперсность МК и его структура объясняют пониженную насыпную плотность – от 150 до 250 кг/м³. Эти показатели определяют трудности при его применении и транспортировке. В частности, на конкретном примере можно показать, что цементовозы, вмещающие 35 т цемента, могут принять 7...9 т МК, что соответственно увеличивает расходы на его транспортировку.

1.3. Сравнительная оценка основных показателей МК в соответствии с требованиями стандартов различных стран

В табл. 1.1 представлены основные физико-химические показатели МК в соответствии с требованиями стандартов разных стран применительно к его использованию в цементах, бетонах и строительных растворах.

В нашей стране НИИЖБ была проведена сравнительная оценка продуктов газоочистки разных производств (табл. 1.2 и 1.3), изучены санитарно-гигиенические свойства, проведена классификация отходов по степени эффективности в технологии бетона и разработаны ТУ 5743–048–02495332–96 [5, 6, 7].

Химический состав пылевидных отходов и марки сплавов приведены в табл. 1.2. Сведения о физико-химических характеристиках различных видов МК представлены в табл. 1.3.

По большинству показателей требования к МК являются сопоставимыми. Однако в Европейском стандарте предусмотрены более жесткие нормы по содержанию свободных щелочей (Na₂O, K₂O). Кроме того, в них регламентируется допустимое содержание свободного кремния в МК. Следует отметить, что в указанном стандарте предусмотрена методика определения соответствия физических и химических свойств МК (ENV 187-1).

Таблица 1.1

**Физико-химические показатели микрокремнезема
в соответствии с требованиями стандартов разных стран**

Наименование показателя	Нормы для МК				
	Россия	Финляндия	Норвегия	Канада	Европа
1	2	3	4	5	6
Наименование нормативной документации	ТУ 5743-0,48-02495332-96 МК-85 (МК-65)	С.Н.А.	NBR, EN196-21, EN196-2, NS3091, DIN66131	ASTM C311, ASTM C114	EN196-21, EN196-2, EN451-1, DIN66131, DIN51075
Массовая доля кремнеземистой пыли в пересчете на сухой продукт, % не менее	97 (97)	99	–	97	–
Массовая доля воды, % не более	3 (3)	1	–	3	–
Массовая доля потерь при прокаливании, % не более	3 (5)	3	5	6	4
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), % не менее	85 (65)	80	85	65...85	85
Массовая доля свободных щелочей (Na ₂ O, K ₂ O), % не более	2 (2)	2	1,5	–	1,5

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4	5	6
Массовая доля оксида кальция (CaO), % не более	3 (5)	0,3	2	–	1
Массовая доля серного ангидрита (SO ₃), % не более	0,6 (0,6)	1	–	1	2
Удельная поверхность кремнеземистой пыли, м ² /г не менее	12 (12)	18...22	12	–	15
Коэффициент активности, % не менее	95 (90)	–	95	85	–
Насыпная плотность кремнеземистой пыли, кг/м ³	150...250 (120...250)	200...300	–	–	150...300
Насыпная плотность кремнеземистой пыли после уплотнения, кг/м ³	280...500 (280...500)	400...600	–	–	более 600
Плотность водной суспензии на основе кремнеземистой пыли, кг/м ³ , не менее	1280 (-)	–	–	–	–

Окончание табл. 1.1

1	2	3	4	5	6
Истинная плотность, кг/м ³	2200...2300	2100...2300	–	–	–
Массовая доля ионов хлора Cl ⁻ , % не более	–	0,05	–	–	0,3
Массовая доля содержания свободного кремния (Si), % не более	–	–	–	–	0,4

Таблица 1.2

Химический состав дисперсных отходов [5]

Металлургическое предприятие	Наименование отхода	Марка выпускаемых сплавов	Содержание оксидов, мас.%								
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃	Cr ₂ O ₃	П.П.П.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
«Кузнецкие ферросплавы»	Пыль ферросилиция	Ферросилиций ФС 90, ФС 75	90,1	2,0	1,7	2,3	0,8	1,9	0,6	–	1,6
Челябинский электрометаллургический комбинат	То же	То же ФС 75, ФС 65	89,2	0,4	1,7	2,1	1,7	1,4	0,5	–	1,8

Окончание табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ермаковский завод ферросплавов	То же	То же ФС 65, ФС 45	70,1	3,4	2,0	11,4	0,1	0,9	0,4	–	11,7
Братский алюминиевый завод	Пылевидный микрокремнезем	Кристаллический кремний Кр1, Кр2	91,7	0,4	0,5	1,2	–	–	–	–	2,0
Актюбинский завод ферросплавов	Пыль ферросиликохрома	Ферросиликохром ФСХ40	66,1	2,2	1,3	0,4	14,6	–	–	2,2	2,0
Актюбинский завод ферросплавов	Пыль феррохрома	Феррохром ФХ800	16,6	1,8	6,6	0,5	38,6	–	–	22,1	2,0
Зестафонский завод ферросплавов	Пыль силикомарганца	Силикомарганец СМм20	33,8	2,3	3,9	4,6	4,0	2,4	3,4	–	1,6

Примечание. В образце МК Братского алюминиевого завода дополнительно содержится 4,2% SiC, в образцах пыли силикомарганца Зестафонского завода ферросплавов - 39,1% MnO.

Таблица 1.3

Физико-химические характеристики дисперсных отходов [5]

Металлургическое предприятие (отход)	Содержание SiO ₂ , %		Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	Средний размер частиц, мкм	Гидравлическая активность, мг СаО/г	Насыпная плотность, т/м ³	Истинная плотность, т/м ³	Водопоглощаемость, %
	в сплавах	в отходах						
Братский алюминиевый завод (пылевидный микрокремнезем)	97...98	92/92	25,00	0,20	102	0,15	2,16	42
«Кузнецкие ферросплавы» (пыль ферросилиция)	74...98	90/90	20,20	0,25	102	0,26	2,22	40
Челябинский электрометаллургический комбинат (пыль ферросилиция)	63...80	89/89	24,56	0,30	104	0,24	2,20	61
Актюбинский завод ферросплавов (пыль ферросиликохрома)	37...45	66/60	18,50	0,25	103	0,26	2,84	40
Ермаковский завод ферросплавов (пыль ферросилиция)	41...68	70/70	44,90	0,17	101	0,16	2,07	137
Зестафонский завод ферросплавов (пыль силикомарганца)	20...26	34/31	4,90	0,70	25	0,62	3,03	33
Актюбинский завод ферросплавов (пыль феррохрома)	2	16/10	6,25	0,43	15	0,42	3,10	44

Примечание. В числителе приведено общее количество SiO₂, в знаменателе – аморфный кремнезем.

Активное развитие работ по использованию кремнеземсодержащих отходов в производстве строительных материалов началось с середины 70-х годов двадцатого столетия. Накопленный опыт подтверждает возможность применения данных отходов при изготовлении строительных материалов различного назначения.

Состав и свойства МК являются предпосылками для его использования в различных отраслях промышленности, а именно: при производстве резины, пластмасс, красителей, керамики, стекла, а также в сельском хозяйстве [2]. Кроме того, целесообразно его применение как раскислителя или вторичного сырья в металлургическом производстве. Однако, как показывает отечественный и зарубежный опыт, всесторонне исследованной областью является использование МК в качестве добавки в бетоны, строительные растворы [8, 9, 10], при изготовлении вяжущих [11, 71], силикатных изделий [41,67, 93, 123] и ячеистых теплоизоляционных материалов [47]. С применением бетона с добавками МК возводились такие известные строения, как тоннель под проливом Ла-Манш, комплекс высотных зданий в Чикаго, мост через пролив Нортумберленд в Канаде, буровые платформы в Северном море (Норвегия), мосты в Японии, Московская кольцевая дорога, комплекс «Москва-Сити», подземные сооружения на Манежной площади в Москве и др.

Высокая активность кремнеземсодержащих отходов позволяет использовать их в качестве добавки, которая характеризуется отличными пуццолановыми свойствами, а также выполняет роль мелкого заполнителя. Аморфный кремнезем взаимодействует с продуктами гидратации цемента, образуя дополнительное количество гидратных фаз, которые выполняют роль гелевого связующего. Обычно кремнеземсодержащий компонент добавляют в бетоны в количестве от 5 до 20% от массы цемента. При оптимальных дозировках кремнеземсодержащих добавок это приводит к экономии цемента на 28...50% [13, 14, 15, 16]; улучшению свойств бетонов: повышению прочности, водонепроницаемости [14, 15, 17, 18, 19, 20, 21], хлоридо- и сульфатостойкости [15, 22], а также увеличению морозостойкости в 2...3 раза [14, 23].

Несмотря на бесспорную эффективность применения МК в растворах и бетонах, утилизация отхода возможна в обжиговых технологиях, где МК может выступать не только в качестве добавки, но и в роли основного сырья.

1.4. Использование микрокремнезема при изготовлении керамических изделий

Дисперсное состояние кремнеземсодержащих отходов в совокупности с физико-химическими характеристиками предопределяет перспективность их использования в производстве обжиговых изделий. При термообработке изделий аморфное высокоактивное состояние МК приводит к раннему накоплению жидкой фазы и спеканию материала.

Аморфные кремнеземсодержащие отходы применимы как в качестве основного компонента сырьевой смеси [24, 25], так и в качестве добавок [26, 27, 28]. В большинстве случаев аморфный кремнезем вводится в состав сырьевой шихты с целью снижения средней плотности, теплопроводности и повышения прочностных характеристик.

Известны разработки с использованием кремнеземсодержащих отходов для производства кирпича, блоков, пористых изделий, облицовочных плиток. Так, авторами [24] был разработан состав массы для изготовления керамических изделий, содержащий от 50 до 98 масс. % пыли электрофильтров ферросплавного производства с добавкой глины (1–5%) и молотого металлургического шлака (1–45%). Материал, обожженный при 1000...1300 °С, обладает прочностью при сжатии до 117 МПа.

Сочетание кремнеземсодержащих отходов с двуокисью титана в процессе спекания приводит к образованию прочного, термостойкого материала за счет реакции взаимодействия аморфного кремнезема с TiO_2 [25].

Повышение прочности керамических материалов на основе глинистых пород возможно при вводе добавки МК и хлористых солей. Это обусловлено способностью аморфного кремнезема связывать при обжиге соли в нерастворимые силикаты. На этом основана технология получения грубой керамики с использованием отхода производства ферросилиция (17...23%), KCl (0,8...1,3%) и суглинка (остальное). Такой материал обладает прочностью 39,5...48,3 МПа, морозостойкостью более 50 циклов и не имеет высолов на поверхности [29].

Шведскими учеными был разработан способ получения пористых керамических материалов с высокой прочностью на основе глины с применением в качестве добавок газоочистой пыли и пы-

ли электрофильтров производства ферросилиция и силикохрома. На основе этой же шихты возможно изготовление укрупненных строительных элементов, при этом сырец целесообразно окутывать фольгой, которая способствует удержанию газов – восстановителей [30].

Использование микрокремнезема (80...70%) в сочетании с просыпью от дробления отработанной угольной футеровки электролизеров (20...30%) пригодно для изготовления эффективных стеновых керамических изделий прочностью при сжатии до 40 МПа [31].

Отходы производства ферросилиция используются в качестве связующего компонента при изготовлении золокерамических изделий [32]. Опытно-промышленные испытания показали, что такие блоки имеют марку по прочности М75 и морозостойкости F15, среднюю плотность 1300 кг/м^3 , теплопроводность $0,3...0,33 \text{ Вт/(м}^\circ\text{К)}$.

Данные отходы нашли эффективное применение и в производстве теплоизоляционных материалов [33, 34].

Тугоплавкость кремнеземсодержащих отходов обусловила их использование при изготовлении огнеупорных и жаростойких материалов с повышенной прочностью, устойчивостью к термоудару и малой усадкой [35, 36].

В производстве легких заполнителей кремнеземсодержащие отходы применяют как в качестве сырьевых компонентов [37], так и в качестве опудривающей добавки [38]. В последнем случае за счет дисперсности, тугоплавкости и высокой реакционной способности отходов на гранулах образуется слой оптимальной вязкости, прочности, плотности, равномерно распределенный по поверхности, что обеспечивает закрытие пор, трещин и сохранение необходимых вспучивающих ресурсов.

Сочетание высококальциевой золы (20...85%) и МК (15...80%) позволило получить стеновый материал со средней плотностью $1120...1460 \text{ кг/м}^3$ и прочностью при сжатии $11,4...21,3 \text{ МПа}$ [39].

Таким образом, на основании накопленного отечественного и зарубежного опыта установлено, что с использованием кремнеземсодержащих отходов возможно получение строительных материалов различного назначения. При этом достигается улучшение качества продукции и уменьшение затрат на её изготовление. Однако большинство исследований направлено на получение материалов

при традиционных режимах обжига. При этом не рассматриваются возможности снижения конечной температуры термообработки.

Несмотря на большие объемы улавливания кремнеземистых отходов, массовое их применение сдерживается, в связи с тем что продукты газоочистки представляют собой легкий материал (насыпная плотность 0,15...0,25 т/м³), не удобный для транспортирования. Вышесказанное существенно увеличивает стоимость материала, доставляемого потребителю на дальние расстояния, и снижает экономическую эффективность предприятий, заинтересованных в применении пылевидных отходов. Выходом из сложившейся ситуации может стать уплотнение МК на металлургических предприятиях перед отправкой этого техногенного продукта потребителю.

1.5. Анализ технологических схем уплотнения микрокремнезема в производственных условиях

В ряде случаев предпочтительно транспортировать, использовать и хранить МК в виде шлама. Так, на предприятии по производству железобетонных плит АО «Ракеннусвалмисте» используют шлам из кремнеземистой пыли, которую транспортируют в мешках [40]. Шлам готовят путем затворения кремнеземистой пыли водой с СП-3 и стабилизирующим веществом. Время пригодности такого шлама не менее 3 месяцев. Отдозированный шлам подается в бетоносмеситель принудительного действия после загрузки заполнителей, цемента, золы и воды.

На рис. 1.7 представлена схема переработки отходов гидроудаления Братского алюминиевого завода, где для осветления стоков используется флокулянт – полиэтиленоксид (ПЭО). В процессе такой очистки образуется пульпа, которая затем удаляется в шламохранилища или может быть использована в производстве строительных материалов [48].

На ПО «Челябметаллургстрой» разработана и внедрена технология транспортирования и дозирования пыли ферросилиция в виде шлама, который готовят путем подачи воды во вращающийся барабан автобетоносмесителя с сухой пылью. Для предотвращения расслоения и оседания пульпы смесь барботируют сжатым воздухом (рис. 1.8). Из приемного бака смесь дозируют, обеспечивая содержание МК до 7...12%. Трубопроводы подачи пульпы закольцо-

ваны, что обеспечивает постоянную циркуляцию и исключает за-
стаивание и расслоение пульпы [42].

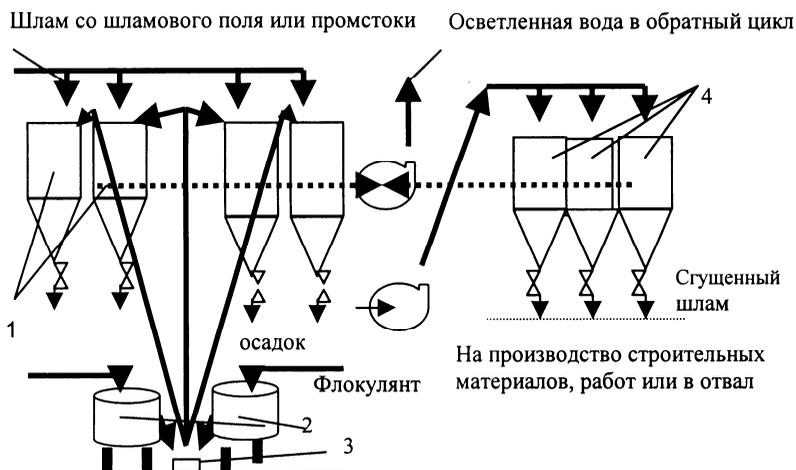


Рис. 1.7. Схема сгущения пульпы газоочисток БрАЗа:

1 – баки-осветлители шламов или промстоков; 2 – баки-мешалки; 3 – бак-
дозатор; 4 – баки сбора осадков

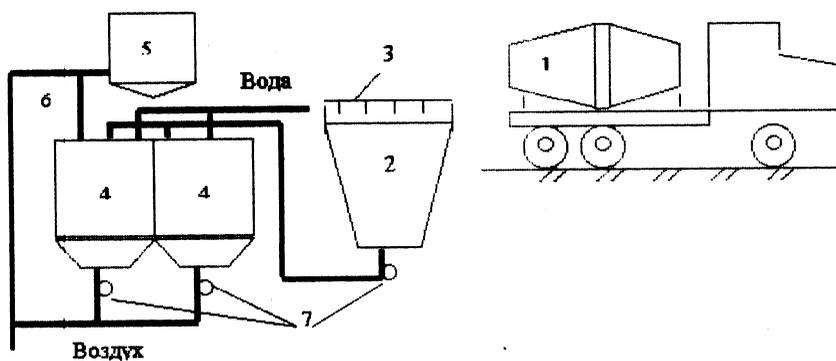


Рис. 1.8. Схема приема и подачи в БСЦ добавки МК в виде пульпы:

1 – автобетономеситель; 2 – приемный бак; 3 – решетка; 4 – расходные
баки; 5 – дозатор в БСЦ; 6 – трубопроводы; 7 – пневмонасосы

Авторами [43] предложено применять пульпу с ускорителем
твердения бетона – сульфатом натрия, концентрацию которого до-
водят до 2%. Кроме того, в пульпу вводят нитрит натрия в количе-

стве 5% для предотвращения коррозии арматуры и металла. В случае длительного хранения или транспортировки на дальние расстояния в водные суспензии необходимо для сохранения текучести добавлять стабилизирующие вещества. Так, за рубежом в качестве подобных добавок применяются соляная, серная или уксусная кислота. Существенным недостатком технологии является изменение консистенции пульпы при температуре ниже $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также отрицательное влияние на коррозионную стойкость металла.

В НИИЖБ разработана технология получения текучих и однородных концентрированных суспензий (паст) из МК, не вызывающих коррозии металла. В качестве стабилизатора используется ФОК-1 [45].

По разработкам НИИЖБ на ЧЭМК создана технологическая линия (рис. 1.9) изготовления пасты из МК [45], годовой производительностью 8 тыс. т.

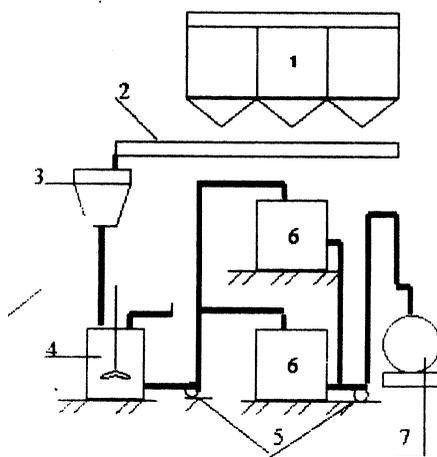


Рис. 1.9. Схема технологической линии по изготовлению пасты:

- 1 – рукавный фильтр; 2 – транспортер; 3 – бункер-распределитель;
- 4 – смеситель; 5 – центробежный насос; 6 – накопительная емкость;
- 7 – цистерна

Наряду с применением кремнеземистой пыли в виде шлама возможно сухое и мокрое уплотнение пыли. Фирмой «Элкем» разработан метод сухого уплотнения пыли в специальном силосе. На дне его имеются решетки, на которые уложена ткань с мембранным покрытием. Проходя через ткань, воздух создает «кипящий» слой пыли, при этом происходит ее уплотнение. Этот технологиче-

ский вариант реализован на Ермаковском заводе ферросплавов (рис. 1.10) и готовится к внедрению на ОАО «Кузнецкие ферросплавы».

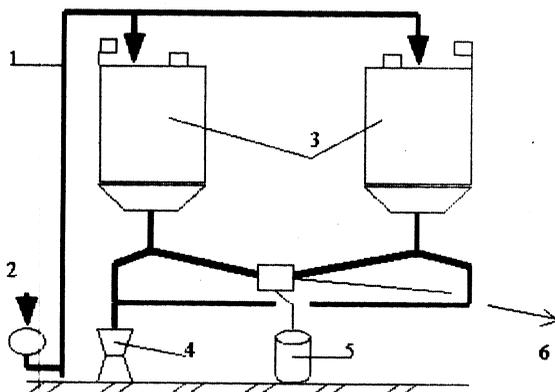


Рис. 1.10. Схема установки уплотнения пыли фирмы «Элкем» на Ермаковском заводе ферросплавов:

- 1 – пневмопровод; 2 – узел подачи неуплотненной пыли; 3 – бункера сухой пыли; 4 – станок упаковки в «Биг-бэг»; 5 – станок упаковки в бумажные мешки; 6 – отгрузка в автотранспорт

ООО «Предприятие Мастер Бетон» является разработчиком и производителем модификатора бетонов на предприятии в г. Первоуральске (рис. 1.11). Модификатор бетона представляет собой продукт с насыпной плотностью 0,75...0,8 т/м³, изготавливаемый из МК ЧЭМК и суперпластификатора. Суспензия на основе этих компонентов впрыскивается в сушило форсунками. В качестве промежуточного теплоносителя используется фторопластовая или полиамидная крошка размером 0,5...0,6 см. В нижнюю часть сушила подается горячий газ ($t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$). Крошка под действием газа создает «кипящий слой». Суспензия, попадая на поверхность частиц кипящего слоя, прилипает к ним и высыхает. При соударении частиц сухой остаток суспензии скалывается и увлекается потоком в барабанный циклон и далее в бункер [48].

Разработан способ мокрого уплотнения пыли [49], при этом сухую пыль газоочисток, воду и отвердитель (жидкое стекло или цемент) перемешивают в смесителе. Смеситель позволяет регулировать физическое состояние и степень уплотнения пыли во время перемешивания указанных ингредиентов. Так, для образования

гранул достаточно производить перемешивание пыли в течение двух минут, для брикетирования – трех минут, доведение смеси до пластического состояния осуществляется за 4...5 минут.

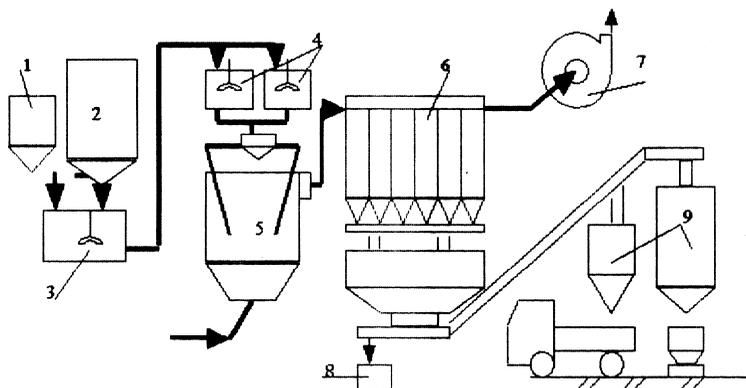


Рис. 1.11. Технологическая схема установки модифицированной пыли в г. Первоуральске:

1 – бункер раствора пластификатора; 2 – бункер сухой пыли; 3 – бак-реактор; 4 – расходные баки; 5 – сушило; 6 – батарейный циклон; 7 – вентилятор; 8 – отгрузка модификатора вагонами; 9 – накопительные бункера

Одним из наиболее эффективных, недорогих и распространенных способов получения кондиционного продукта с целью возврата в производство непригодных или крайне неудобных для переработки материалов мелкой фракции является окусковывание. Попытки разработать технологию выплавки ферросилиция, предусматривающую использование в процессе плавки окускованных кремнеземсодержащих материалов, предпринимаются на протяжении уже более трех десятков лет [50, 51, 52, 53]. Так, мелкие фракции пыли окусковывают за счет предварительного агломерирования [54]. В Бетлехеме на заводе «Beethlehem Steel» запущена в эксплуатацию установка для агломерации отходов производства с целью их утилизации в доменных печах.

Известны и другие способы окусковывания дисперсных отходов – окатывание [56, 57] и брикетирование [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]. На ПО «Челябметаллургстрой» окатыши диаметром 5–10 мм получают путем увлажнения дисперсного материала на связке NaCl в смесителе с вертикальными лопастями [48]. В Чехословакии на ферросплавном заводе в г. Широка длительное время

проводились исследования по гранулированию пыли с различными добавками (цемент, ССБ) с целью возврата в технологический процесс [66].

Группой специалистов АО «СибВАМИ» разработана линия по брикетированию пыли газоочистки ОАО «Кузнецкие ферросплавы» производительностью до 40 тыс. т сухих брикетов в год (24 тыс. т сухой пыли в год). В качестве связующего используется жидкое стекло или сульфитно-спиртовая барда. Принципиальная схема технологической линии представлена на рис. 1.12.

Разработана технология брикетирования кремнеземистой пыли с целью ее возврата в производство ферросилиция [68], которое осуществляется с применением валковых прессов. Полученные брикеты из отсева ферросилиция возможно использовать в качестве заменителя кускового ферросилиция. При изготовлении таких брикетов в качестве связующего применяется широко распространенный в металлургии флюс – известковая пыль аспирационных систем Западно-Сибирского металлургического комбината с содержанием СаОакт. 70%, а в качестве восстановителя – кокс или уголь.

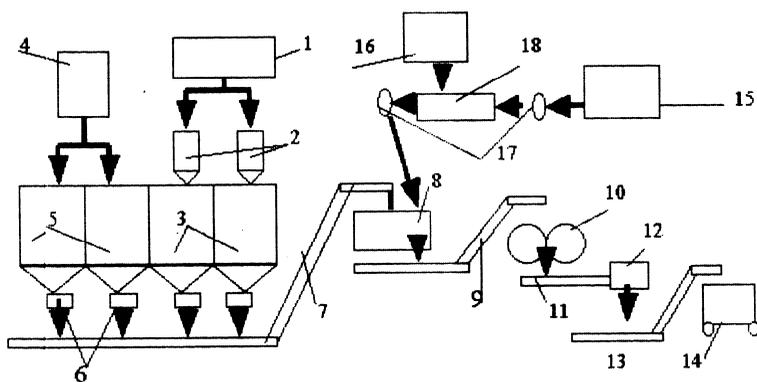


Рис. 1.12. Принципиальная схема технологической линии брикетирования пыли сухой газоочистки на ОАО «Кузнецкие ферросплавы»:

- 1 – насос камерный; 2 – циклон осадительный; 3 – бункер для пыли; 4 – грейфер навесной; 5 – бункер для коксовой мелочи; 6 – дозаторы весовые;
- 7 – конвейер; 8 – смеситель непрерывного действия; 9, 11, 13 – конвейеры;
- 10 – пресс валковый; 12 – сушилка ленточная; 14 – полувагон для сухих брикетов; 15 – бак для жидкого связующего; 16 – емкость для воды; 17 – насос центробежный; 18 – бак-мешалка

Брикеты на основе кремнеземистой пыли Новокузнецкого ферросплавного завода и извести используются в качестве заменителя кварца для доменного и сталеплавильного производства [68]. Технологическая схема изготовления брикетов отражена на рис. 1.13.

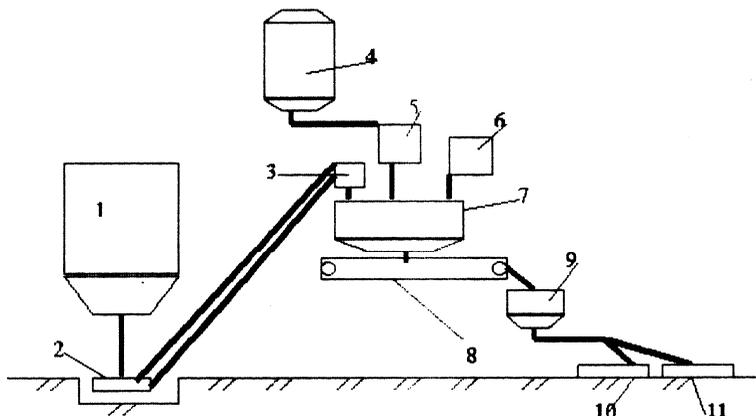


Рис. 1.13. Технологическая схема производства брикетов:

1 – приемный бункер мелочи ферросилиция; 2 – подвижное устройство скипа; 3 – скип; 4 – питатель пыли; 5 – бункер дозирования; 6 – бак для жидкого связующего; 7 – смеситель; 8 – ленточный конвейер; 9 – бункер-питатель; 10 – емкость для брикетной крошки; 11 – контейнер для брикетов

В ФРГ разработана технология по прессованию брикетов, состоящих из мелочи ферросилиция размером до 0,2 мм и гидравлического вяжущего (15%) под давлением 30 МПа, после чего их выдерживают в атмосфере насыщенного пара [71].

В КНР успешно ведется выплавка ферросиликоалюминия на брикетах из низкосортного боксита, каолина и бурого угля [69]. Данная технология используется на Запорожском алюминиевом комбинате, где действует линия предварительного брикетирования шихты для производства ферросиликоалюминия [70].

На Актюбинском заводе ферросплавов использован метод полусухого прессования мелочи хромистых и кремнистых ферросплавов [65].

Имеется информация о брикетировании мелких классов отходов различных ферросплавов на валковых прессах (в Японии и США) [72].

В условиях ОАО «Кузнецкие ферросплавы» действует установка механоуплотнения МК, где отход пропускается через литейные вальцы и затаривается в «биг-бэги».

На БрАЗе накоплен опыт производства брикетов, включающих МК – 50%, циклонид – 16% и осадок от очистки подскрубберных вод – 34%. Брикеты производят пластическим формованием на ленточных прессах и после сушки возвращают в печь для выплавки кремния. Кроме того, на БрАЗе апробирована отправка потребителю механоуплотненного МК, полученного путем пропускания отхода через вальцы.

В БрГТУ разработана методика грануляции МК в тарельчатом грануляторе при подаче на него водного раствора хлорида кальция или натрия [73].

Предварительное уплотнение отхода различными методами значительно повышает экономическую эффективность его применения. Выбор метода уплотнения МК обусловлен приемлемостью связующих ингредиентов для последующей утилизации полученного продукта.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА МИКРОКРЕМНЕЗЕМА БРАТСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА И ДОБАВОК В КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ

В монографии отображены результаты исследований по использованию МК в качестве основного сырьевого компонента при изготовлении керамических изделий. С целью регулирования широкого спектра свойств сырьевых шихт и готовых изделий применялись добавки как природного (глиежи), так и техногенного происхождения (жидкое стекло на основе МК, высококальциевая зола-унос).

2.1. Микрокремнезем Братского алюминиевого завода

Микрокремнезем является отходом производства кристаллического кремния Братского алюминиевого завода (БрАЗ), ежегодный выход которого достигает 32 тыс. т.

В табл. 2.1 приведены основные физико-технические свойства МК БрАЗа.

Таблица 2.1

Физико-технические свойства микрокремнезема

Насыпная плотность, кг/м ³	Истинная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г	Влажность, %	Водородный показатель (рН)
150...380	2000...2180	25...34	2...3	5...7

Гранулометрический состав МК по данным технического паспорта отходов БрАЗа представлен в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Гранулометрический состав микрокремнезема

Размер частиц, мкм	менее 0,1	0,1...0,2	0,2...0,4	0,4...1,0	1,0...10	10...50	50...100	более 100
Содержание по массе, %	8,5	34,5	30,0	8,0	2,5	1,0	5,0	11,0

В табл. 2.3 приведен химический анализ МК (по данным БрАЗа).

Таблица 2.3

Химический анализ микрокремнезема

Содержание соединений, мас.%							
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+ K ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₂	SiC
90,0–94,0	1–3	0,7–1,4	0,2–0,4	0,1–0,5	0,7–1,5	до 0,09	до 3

В соответствии с ГОСТ 9169-78 микрокремнезем относится к кислому сырью.

Химический и гранулометрический состав МК, улавливаемого различными полями электрофильтров, не одинаков (табл. 2.4 и 2.5).

Таблица 2.4

Химический состав микрокремнезема (мас.%) по полям (данные БрАЗа за 1998 г.)

Поле	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	П.П.П.
4	93,00	0,14	1,03	0,41	0,36	0,70	0,26	3,96
3	90,70	0,19	1,02	0,41	0,36	0,76	0,34	6,14
2	84,30	0,28	0,98	0,42	0,36	0,86	0,48	12,24
1	70,60	0,48	1,00	0,43	0,40	0,98	0,78	25,28

Таблица 2.5

Химический состав микрокремнезема (мас.%) по системам газоочисток и по полям (данные БрАЗа за 1999 г.)

Поле	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	П.П.П.
Газоочистная установка – 2								
4	86,17	1,28	1,20	0,44	0,42	1,05	0,44	5,29
3	83,55	1,57	1,18	0,47	0,44	1,13	0,47	7,55
2	71,98	2,15	1,17	0,57	0,48	1,49	0,83	21,38
1	69,27	1,82	1,17	0,51	0,45	1,52	0,83	21,74
Газоочистная установка – 3								
4	93,30	0,16	1,04	0,46	0,28	0,71	0,35	3,70
3	86,00	0,22	1,06	0,47	0,32	0,83	0,56	10,54
2	63,71	0,50	1,03	0,51	0,43	1,14	1,14	31,54
1	62,30	0,51	0,99	0,53	0,39	1,15	0,99	33,14
Газоочистная установка – 4								
4	90,68	0,23	1,04	0,39	0,36	0,71	0,37	4,55
3	90,75	0,22	0,96	0,37	0,36	0,69	0,31	4,67
2	85,28	0,92	1,17	0,51	0,39	1,46	1,29	6,88
1	85,07	0,46	1,14	0,37	0,29	0,84	1,03	10,08

Усредненный химический состав МК по полям, рассчитанный по данным табл. 2.4 и 2.5, представлен в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Химический состав микрокремнезема (мас.%), усредненный по полям

Поле	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	П.П.П.
4	90,79	0,45	1,08	0,43	0,36	0,79	0,36	4,38
3	87,75	0,55	1,06	0,43	0,37	0,85	0,42	7,22
2	76,32	0,96	1,09	0,50	0,42	1,24	0,94	18,01
1	71,81	0,82	1,08	0,46	0,38	1,12	0,91	22,56

Данные табл. 2.4–2.6 свидетельствуют о том, что в химическом составе МК наблюдается рост количества SiO₂ и сокращение потерь при прокаливании от первого поля к четвертому. Очевидно, органические остатки компонентов–восстановителей исходной шихты для выплавки кремния преимущественно улавливаются электрофильтрами I и II полей. Гершанович Г.Л. [3] отметил, что от первого поля к четвертому падает значение насыпной плотности (от 380 до 180 кг/м³). В связи с разницей показателей в химическом составе МК целесообразно определение стабильности его свойств (табл. 2.7).

**Коэффициенты вариации химического состава
микрокремнезема по полям, %**

Поле	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ППП
4	3,63	122,21	7,59	7,32	16,18	21,67	20,89	16,14
3	4,08	123,66	8,81	11,39	13,60	22,71	27,70	34,65
2	13,57	86,75	8,96	12,31	12,52	24,03	38,37	60,11
1	13,31	81,79	8,68	16,07	17,52	26,17	13,36	42,50

Анализ коэффициентов вариации показал, что наибольшим колебаниям в химическом составе МК подвержены значения потерь массы при прокаливании и содержание оксидов железа, алюминия и кальция. Повышенные коэффициенты вариации количеств Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, по-видимому, малозначимы вследствие относительно невысокого содержания (0,14...2,15%) этих ингредиентов в МК. Наименьшие колебания химического состава выявлены для МК третьего и четвертого полей.

Следует отметить, что для проб МК 3-го и 4-го полей близки как усредненные химические составы (табл. 2.6), так и коэффициенты вариации химического состава (табл. 2.7).

Как свидетельствуют данные табл. 2.6, МК БрАЗа не может применяться в цементах, бетонах и строительных растворах (табл. 1.1) по показателю потерь при прокаливании, т. к. не соответствует требованиям нормативной документации. Исключением является лишь МК четвертого поля, количество образования которого не превышает 5–8% [3].

Последнее подтверждает актуальность исследований, связанных с применением органосодержащего МК, в т. ч. в обжиговых технологиях.

По данным электронномикроскопического анализа, выполненного В.В. Шаровой, МК представлен агрегатами, состоящими из очень мелких чешуек-пластинок и сферических частиц диаметром от 0,01 до 0,7 мкм. Редко между агрегатами просматриваются нити [74].

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 2.1) свидетельствуют о том, что МК состоит преимущественно из рентгеноаморфной фазы. Кристаллическая фаза присутствует в незначительном количестве и представлена кристаллическим кремнием ($d = 0,313; 0,192$ нм) и карборундом ($d = 0,217; 0,154$ нм).

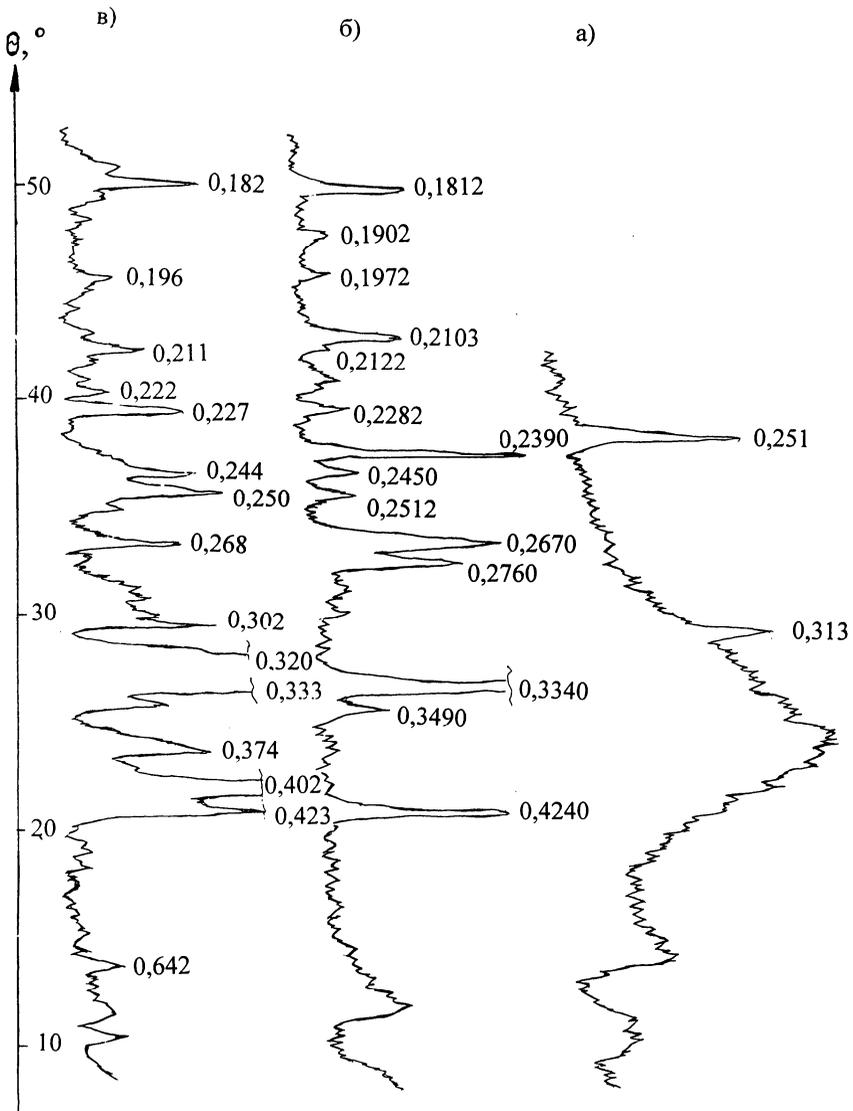


Рис. 2.1. Рентгенограммы:

а – микрокремнезем БрАЗа; б – зола-унос от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения; в – глиежи Богучанского месторождения

На дериватограмме МК (рис. 2.2) наблюдается экзотермический эффект в широком температурном интервале (380...755 °С) с потерей массы, связанный с выгоранием тонкодисперсного углеродистого вещества. Общая потеря массы пробы при нагреве до 1000 °С составила 4,5%; в том числе, до 380 °С – 1,5%, от 380 до 755 °С – 2,7%, от 755 до 1000 °С – 0,3%. Кроме того, отмечается наличие адсорбционной воды.

Результаты определения спекаемости МК представлены в табл. 2.8.

Расчетный коэффициент термического расширения (КТР) МК равен $90,28 \times 10^{-7}$. Расчетная температура плавления МК, установленная по числу его плавкости (0,032), составляет 1600 °С.

Низкие формовочные свойства МК обуславливают склонность сырца полусухого прессования к трещинообразованию, что связано с запрессовкой воздуха. Для пластического формования МК в естественном виде не пригоден.

Таблица 2.8

Спекаемость микрокремнезема

Наименование показателей	Температура обжига, °С				Наименование группы сырья в зависимости от степени спекания
	800	900	1000	1050	
Средняя плотность, кг/м ³	1332	1319	1298	1292	Неспекающееся в этом температурном интервале
Водопоглощение, %	45,8	43,5	40,9	38,7	
Прочность при сжатии, МПа	18,3	18,8	25,6	26,4	

Впервые оценка вредности микрокремнезема БрАЗа была выполнена НИИ гигиены труда и профзаболеваний Академии медицинских наук СССР в 1990 г. по заказу ЛИСМ ПТИ (г. Братск). Установлено, что шлам МК – нерадиоактивное вещество, нетоксичное, принадлежащее к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007 с предельно допустимой концентрацией сухого вещества в воздухе 1 мг/м³. Шлам и пыль МК не обладают раздражающим и токсичным действием на кожу, а также способностью накапливаться в организме [77, 78] при неоднократном попадании в желудок.

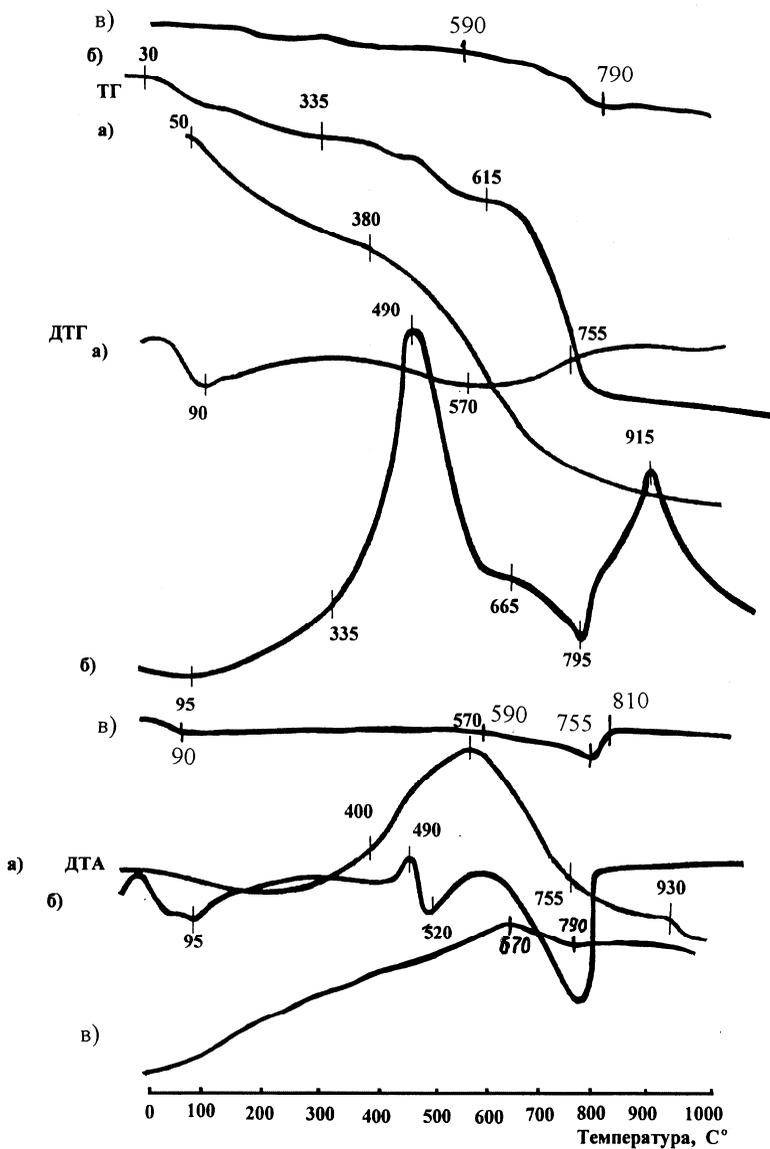


Рис. 2.2. Дериватограммы:

а – микрокремнезем БрА3а [74]; б – зола-унос от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения [74]; в – глиежи Богучанского месторождения

2.2. Корректирующие добавки

2.2.1. Характеристика глиежей Богучанского месторождения

Глиежи Богучанского месторождения, открытые в 1978...1980 гг. Ангарской экспедицией Гидропроекта на границе Иркутской области и Красноярского края при строительстве автодороги Седаново-Кодинск, представлены камнеподобными породами, близкими по структуре к алевролитам и аргиллитам. Было обнаружено несколько притрассовых месторождений глиежей:

- 149-й км трассы (влево 2 км) – №23Б;
- 163-й км (влево 4км) – №24 Б;
- 176-й км (влево 1,5 км) – №20 Б;
- 181-й км – №27 Б;
- 185-й км и 188-й км – №25 Б и №26 Б;
- 206-й км (влево 0,4 км) – №30 Б;
- 208-й км (влево 0,5 км) – №29 Б.

Часть разведанных запасов месторождений выработана при строительстве автодороги, поэтому необходима доразведка с целью их уточнения. Наиболее перспективными с точки зрения запасов можно считать месторождения №24 Б и 29 Б.

Месторождение №24 Б, наиболее близкое к г. Братску (249 км), расположено на плоской водораздельной вершине и разведано на площади 6,6 га. Сверху участок перекрыт слоем делювиальных суглинков и супесей с включением дресвы и мелкого щебня горельников. Мощность делювиального слоя колеблется от 1 до 3 м. Ниже супесчано-суглинистых отложений залегают глиежи, состоящие из термально изменённых алевролитов и песчаников (кирпично-красных, тёмно-серых, розовато-серых) с супесчаным заполнителем до 10...50%. Средняя мощность разведанной полезной толщи 22 м. Запасы полезных грунтов составляют 468,5 тыс.м³. Средняя мощность вскрышных грунтов 1,6 м. Из разведанных запасов в 1978 г. для дорожного строительства использовано 320 тыс. м³. Таким образом, дальнейшей разработке подлежат около 150 тыс. м³ залежей глиежей. В 1985 г. Ангарской экспедицией была проведена доразведка объёмов глиежей. Дополнительные запасы составили более 1130 тыс. м³.

Месторождение №29 Б, ближайшее (57 км) к строительной базе Богучанской ГЭС и занимающее небольшую возвышенность, располагает запасами полезных грунтов на площади 2,8 га. Глиежи пред-

ставлены щебнем, мелкими глыбами, дресвой с суглинистым заполнителем, составляющим в среднем до 30% общей массы грунта. Средняя мощность полезной толщи 6,2 м. Запасы полезных грунтов, подсчитанные по категории «В», составляют 174 тыс. м³. К вскрыше отнесены покровные делювиальные суглинки средней мощностью 0,6 м. Из разведанных запасов глиежей было использовано порядка 100 тыс.м³. Оставшийся разведанный объём глиежей составляет более 70 тыс.м³. Для получения дополнительных объёмов грунта следует выполнить доразведку месторождения с целью приращения разведанных запасов.

Глиежи образовались в процессе пирометаморфизма углеводородных пород за счёт высокой температуры, развивающейся при подземных пожарах, возникновение которых связано с самовозгоранием угольных пластов и приурочено в основном к четвертичному периоду. Внешний облик глиежей характеризуется весьма яркой, пёстрой окраской; они отличаются относительно высокой твердостью и прочностью.

Первоначальные исследования по идентификации месторождения и оценке свойств глиежей были проведены отделом исследований строительных материалов (ОИСМ) Братскгэсстроя под руководством М.А. Садовича и опытным заводом НИИЦемент в 1983...1986 гг. [79, 80]. Физико-механические показатели глиежей приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Физико-механические показатели глиежей

Истинная плотность, кг/м ³	Средняя плотность, кг/м ³	Коэффициент пористости	Истираемость, %	Коэффициент первоначального разрыхления	Коэффициент остаточного разрыхления
2620	1960	0,486	4	1,56	1,08

Первый химический анализ глиежей Богучанского месторождения был выполнен опытным заводом НИИЦемент по заказу ОИСМ Братскгэсстроя в 1985 г. (табл. 2.10). Анализ проб глиежей, использованный в данной работе, проведен в 1997 г. в лаборатории физико-химических исследований КрасГАСА.

Результаты анализа (табл. 2.10) свидетельствуют о том, что все пробы глиежей близки между собой по химическому составу. В соответствии с ГОСТ 9169-78 глиежи относятся к полукислоту

сырью. Расчетный коэффициент термического расширения (КТР) их равен $230,21 \times 10^{-7}$.

Расчетная температура плавления глиежей, установленная по числу их плавкости (0,15), составляет 1375 °С.

Глиежи в соответствии с существующей классификацией относят к породам осадочного происхождения, свойства которых близки к свойствам диатомитов, трепелов и опок.

Низкотемпературный самообжиг глинистых пород при температуре 800...900 °С приводит к дегидратации, частичному разложению основных минералов и переводу их в активное, реакционно-способное состояние, что позволяет отнести глиежи к активным гидравлическим породам.

Таблица 2.10

Химический состав глиежей Богучанского месторождения

Содержание соединений, мас. %	Год отбора			
	1985			1997
	1	2	3	1
SiO ₂	63,04	62,20	65,64	65,22
Al ₂ O ₃	19,18	18,02	18,06	18,43
Al ₂ O ₃ акт.	3,86	3,72	3,41	3,64
Fe ₂ O ₃	7,17	8,20	6,10	6,69
CaO	2,46	2,01	2,37	2,13
MgO	1,98	1,88	1,72	1,83
TiO ₂	0,81	0,85	0,87	0,82
SO ₃	0,10	0,10	0,20	0,14
Na ₂ O	1,20	1,55	1,55	1,32
K ₂ O	3,30	4,40	3,30	3,11
П.П.П.	0,55	0,36	0,67	0,58

Гидравлическая активность глиежей обусловлена наличием в них нескольких активных компонентов:

- алюминатного в виде радикалов дегидратированных глинообразующих минералов и некоторого количества активной модификации Al₂O₃;
- кремнеземистого в виде растворимой или активной кремнекислоты;
- железистого в виде Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

В табл. 2.11 показан гранулометрический состав глиежей двух наиболее крупных месторождений.

Таблица 2.11

Гранулометрический состав глиежей

№ место-рождения	Частные остатки (%) на ситах, с размером отверстий в мм					
	70	20	2	0,05	0,005	менее 0,005
№24 Б	8,0	38,3	28,5	14,6	7,2	2,7
№29 Б	14,8	37,2	26,8	14,5	5,1	1,6

Дериватографические исследования (рис. 2.2) характеризуют глиежи как термически инертный материал, что свидетельствует о полноте прошедшего в природных условиях самообжига. Эндотермический эффект при 670...780 °С объясняется термической диссоциацией карбонатов.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 2.1) дополняют данные термических исследований и наиболее полно идентифицируют минеральный состав глиежей.

В составе горелых пород обнаружено присутствие β -кварца по дифракционным пикам – 0,167; 0,182; 0,212; 0,228; 0,245; 0,334; 0,425 нм; полевых шпатов в форме анортита – 0,320; 0,374; 0,402 нм; гематита – 0,250; 0,269 нм и карбонатов – 0,302 нм. Не следует исключать возможность присутствия муллита, характерные рефлексы линий которого совпадают с линиями β -кварца – 0,211; 0,221; 0,268; 0,340 нм.

Результаты спекаемости, представленные в табл. 2.12, определены по образцам-цилиндрам полусухого прессования массой 60 г, изготовленным из шихты влажностью 16% при удельном давлении прессования 25 МПа.

Таблица 2.12

Спекаемость сырья

Наименование показателей	Температура обжига, °С				Наименование группы сырья в зависимости от степени спекания
	800	900	1000	1050	
Средняя плотность, кг/м ³	1625	1617	1605	1599	Неспекающееся в этом температурном интервале
Водопоглощение, мас. %	32,14	26,44	21,10	19,23	
Прочность при сжатии, МПа	4,23	5,16	7,68	7,82	

Исследованиями установлено, что глиежи в естественном составе не пригодны для изготовления керамического материала в

связи с относительно низкой прочностью черепка. Кроме того, после обжига на образцах отмечены трещины и рыхлость поверхностного слоя.

2.2.2. Характеристика жидкого стекла на основе микрокремнезема

Изготовление жидкого стекла из МК осуществлялось по способу, разработанному в БрГТУ [81]. Стекло приготавливалось путем смешивания отдозированных по массе компонентов: микрокремнезема, раствора щелочи (NaOH), водопроводной воды – и последующей варки смеси в аппарате-нагревателе при атмосферном давлении и температуре 85...95 °С.

Время варки варьировалось в зависимости от модуля жидкого стекла. Затем полученное жидкое стекло охлаждалось на воздухе до температуры 18...20 °С и помещалось на хранение в плотно закрытой стеклянной таре.

Рассчитанные составы жидких стекол и их свойства представлены в табл. 2.13.

Таблица 2.13

Составы жидких стекол и их свойства

Модуль (n)	Время варки, мин	Состав ЖС, г/мас. части		
		МК (в пересчете на SiO ₂)	Щелочь (в пересчете на Na ₂ O)	Вода, мл
2	60	$\frac{600}{2}$	$\frac{300}{1}$	$\frac{1740}{5,8}$
3	40	$\frac{600}{3}$	$\frac{200}{1}$	$\frac{1540}{7,7}$
4	20	$\frac{600}{4}$	$\frac{150}{1}$	$\frac{1350}{9,0}$

2.2.3. Характеристика золы-унос Иркутской ТЭС-7 г. Братска

Зола-унос является отходом от сжигания топлива, который выносится дымовыми газами из топки котла и улавливается золоуловителями. Зола-унос представляет собой дисперсный материал, в котором размер частиц в основном менее 0,16 мм. Ежегодное образование золы-уноса на Иркутской ТЭС-7 г. Братска от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения колеблется от 21 до

24 тыс. т. В настоящее время в отвалах накоплено более 800 тыс. т зольных отходов.

По данным электронномикроскопического анализа, выполненного В.В. Шаровой, зола-унос состоит из сферических частиц диаметром от долей мкм до нескольких мкм. Кроме того, присутствуют крупные хорошо ограненные кристаллы, высокодисперсная масса, образующая целые поля и состоящая из чешуек-пластинок. Иногда встречаются игольчатые образования. Преобладающий размер частиц – до 10 мкм [74].

По модулю основности (0,4) зола-унос является кислым сырьем. Число плавкости (0,3) соответствует температуре плавления 1200 °С, что позволяет отнести золу к группе легкоплавкого сырья. Относительно низкая температура плавления отхода обусловлена повышенным содержанием оксида кальция, что характерно для зол, образующихся от сгорания углей Канско-Ачинского бассейна. Основные физико-технические свойства и результаты химического анализа отхода представлены в табл. 2.14, 2.15, 2.16 и 2.18.

Таблица 2.14

Физико-технические свойства золы-унос

Насыпная плотность, кг/м ³	Средняя плотность, кг/м ³	Истинная плотность, кг/м ³	Пористость частиц, %	Удельная поверхность по ПСХ-2, см ² /г	Остаток на сите №008, %	Водородный показатель, (рН)
820...980	2120	2920	27,4	3900...4300	3,4...9,6	10,5

Таблица 2.15

Химический состав (мас.%) золы-унос от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения (ОСТ 34-70-542-81)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	П.П.П.
40,0–55,0	6,0–14,0	4,0–10,0	20,0–35,0	3,0–6,0	0,3–1,5	0,2–0,5	0,9–5,0	не более 2

Таблица 2.16

**Химический состав (мас.%) золы-уноса по годам
(по данным Иркутской ТЭС-7 и БрГТУ)**

Год	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
1994	57,8	6,1	4,2	0,2	0,3	10,4	19,2	0,8
1995	49,6	6,9	1,3	0,2	0,8	23,9	11,8	1,2
1996	46,6	9,9	3,9	0,2	0,3	10,4	27,3	1,3
1997	43,2	9,6	4,0	0,6	0,4	12,2	25,8	3,0
1998	50,5	8,4	1,7	0,1	0,6	8,8	27,5	1,5

Примечание. В пробе 1995 г. содержание свободного CaO – 0,2%; в пробе 1997 г. – 6,45%.

Данные табл. 2.17 свидетельствуют о высокой изменчивости содержания отдельных оксидов, в целом свойственной золам от сжигания углей КАТЭК [12]. Кроме того, в условиях ТЭС-7 широкий диапазон изменения химического состава зол обусловлен подшихтовкой углей других месторождений (Азейского, Могунского) к углю Ирша-Бородинского месторождения.

Таблица 2.17

**Статистическая оценка химического состава
золы-уноса за 1994–1998 гг.**

Показатель	Среднее арифметическое значение, мас. %	Коэффициент вариации, %
SiO ₂	49,54	10,96
Fe ₂ O ₃	8,18	20,27
MgO	3,02	46,3
Na ₂ O	0,26	76,92
K ₂ O	0,48	44,3
Al ₂ O ₃	13,14	46,69
CaO	22,32	30,4
SO ₃	1,56	54,14

Таблица 2.18

**Химический состав (мас. %) пробы золы-уноса,
использованной в исследовании**

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
50,5	8,4	1,7	0,1	0,6	8,8	27,5	1,5

Примечание. Содержание CaO свободного – 6,45% (ГОСТ 25818-91).

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 2.1), проведенного на установке ДРОН-3, в кристаллической фазе золы-уноса

преобладают кварц ($d/n = 0,424; 0,334; 0,245; 0,228; 0,212; 0,197; 0,181$ нм) и свободный оксид кальция ($d/n = 0,276; 0,239$ нм). Кроме того, присутствуют свободный оксид магния ($d/n = 0,21$ нм) и гематит ($d/n = 0,267; 0,251; 0,1902$ нм).

Явления, происходящие в золе-унос при нагревании, исследованы с помощью дериватографического анализа (рис. 2.2). Эндотермический эффект при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, сопровождаемый потерей массы $0,5\%$, соответствует удалению адсорбционной воды. Начало воспламенения углерода, полукоксовых и коксовых остатков в золе фиксируется ДТА при $380...400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выгорание углерода продолжается до $615\text{ }^{\circ}\text{C}$. На этот эффект наслаиваются процессы образования магнетита ($335\text{--}490\text{ }^{\circ}\text{C}$) и диссоциации магнезита ($520\text{ }^{\circ}\text{C}$). Потеря массы пробы в температурном интервале $335\text{--}615\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $0,5\%$. Эндотермический эффект при $665\text{--}795\text{ }^{\circ}\text{C}$ обусловлен диссоциацией кальцита. Общая величина потерь массы при нагреве до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $2,65\%$.

2.3. Радиометрические исследования МК, глиежей и золы-уноса

Радиометрические исследования, выполненные в КрасГАСА (табл. 2.19), свидетельствуют о том, что МК, глиежи и зола-унос отвечают гигиеническим требованиям (концентрация радионуклидов не превышает нормативов и регистрируется в пределах фона).

Таблица 2.19

Удельная эффективная активность естественных радионуклидов

Наименование материала	Удельная активность ЕРН, Бк/кг			Удельная эффективная активность $A_{эфф}$, Бк/кг
	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	
Глиежи	42,2	47,7	810	177
Микрокремнезем	–	–	167	15
Зола-унос	143	136	288	346

Исследуемые сырьевые материалы имеют удельную эффективную активность менее 370 Бк/кг и согласно ГОСТ 30180-94 соответствуют первому классу (могут быть использованы в строительстве без ограничений).

3. РАЗРАБОТКА РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Сибирь в настоящее время дает большую часть всех производимых в России энергоресурсов: 67% нефти, 92% газа, 64% угля, 29% электроэнергии. Однако эксплуатация природных богатств региона без учета интересов его населения породила ряд острейших проблем.

Преобладание предприятий цветной металлургии, химических, нефте- и лесохимических производств привело к катастрофическому загрязнению окружающей среды. В частности, в Иркутской области 7 промышленных городов (из 45 во всей Российской Федерации) квалифицируются как экологически неблагоприятные [82], а г. Братск имеет статус «зоны экологического бедствия».

Основной вклад в загрязнение окружающей среды твердыми отходами вносят предприятия цветной металлургии и топливно-энергетического комплекса; по данным Иркутскоблкомприроды ежегодно в отвалы добавляется свыше 3 млн тонн золошлаков, а используется в качестве вторичного сырья всего 6–8% от этой массы.

В связи с тем что большинство твердых отходов являются по своему составу силикатными, их крупнотоннажная утилизация возможна в строительной отрасли. При этом рационально применение обжиговых технологий, обеспечивающих использование, наряду с минеральной составляющей, органической части техногенного сырья как «дарового» топливного компонента.

Однако существующие теоретические разработки и практические решения в технологии керамических строительных материалов ориентированы на применение в качестве основного сырья только такого, которое близко по составу к природным глинистым породам [83]. Это не позволяет вовлечь в производство основную массу дисперсного техногенного сырья Сибири (отходы цветной металлургии, высококальциевые золы-унос от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна и др.), резко отличающегося по составу от традиционного глинистого сырья.

В связи с этим возникает необходимость создания ресурсосберегающей технологии строительной керамики из дисперсного тех-

ногенного сырья, позволяющей максимально полно реализовать потенциальные возможности последнего.

Кроме экологического аспекта, потребность в разработке такой технологии обусловлена избыточной энерго- и материалоемкостью производства традиционного глиняного кирпича.

Изготовление керамических строительных материалов из глинистых пород является энергоемким вследствие высоких температур обжига и дополнительных операций по переработке некондиционного сырья. Так, на Братском заводе керамических изделий мощностью 50 млн шт. условного кирпича используется весьма затратный порошково-пластический способ переработки закарбонизованного суглинка Анзебинского месторождения. Морозостойкость изделий при этом остается низкой (15 циклов), что не позволяет использовать такой кирпич в качестве лицевого.

Замена природного глинистого сырья на дисперсные техногенные отходы с «тепловым прошлым» позволяет прогнозировать энергосбережение. При этом сокращение энергозатрат на керамических предприятиях обусловлено:

- отсутствием передела по измельчению и сушке сырьевых компонентов;
- возможностью применения полусухого формования изделий, сокращающего расходы на сушку;
- снижением конечной температуры обжига вследствие частичной или полной аморфизации структуры отходов в процессе образования;
- наличием равномерно-распределенного «дарового топлива» в виде невыгоревших частиц углерода.

Дополнительное порообразование вследствие выгорания органической составляющей обеспечивает улучшение теплотехнических характеристик обожженных изделий.

Существенные резервы энергосбережения могут быть реализованы путем производства гидратированной керамики. Технология изготовления ее, основанная на повышенной физико-химической активности дисперсных техногенных отходов, предлагается в данной работе. Последнее является теоретической предпосылкой для осуществления направленного синтеза гидравлически активных новообразований как в процессе формования (I вариант), так и при обжиге изделий (II вариант).

В первом случае направленный синтез гелевидной составляющей (гидросиликатов кальция или натрия) в сырце обеспечивает более плотную упаковку частиц при формовании и рост сырцово́й прочности. В свою очередь, дегидратация вышеназванных соединений при обжиге изделий приводит к ускорению минералообразования за счет присутствия парогазовой фазы в материале, значительно интенсифицирующей процессы получения керамического черепка.

Таким образом, существенное энергосбережение при производстве керамических материалов из гидравлически активных шихт может быть достигнуто за счет снижения конечной температуры обжига вследствие катализирующего действия паров воды, выделяющихся при дегидратации компонентов сырьевой массы.

Благотворное влияние паров воды на формирование кристаллических фаз черепка при обжиге природного глинистого сырья показано в работах А.В. Нехорошева и Ц. Жадамбаа [84], Л.М. Лиокумовича [85], А.С. Садунаса [76] и др. авторов. Подтверждение эффективности выбранного направления находим в [86], где рассмотрена возможность автоклавирования сырца из глиномасс, обогащенных СаО и MgO, взамен сушки.

Второй вариант разработанной в БрГТУ технологии предполагает синтез гидравлически активных новообразований, который выявлен при низкотемпературном обжиге (800...900 °С) сырца из техногенных отходов. Это позволит сократить энергозатраты на термообработку за счет снижения конечной температуры в сопоставлении с традиционными параметрами обжига глиномасс (950...1050 °С).

Обожженный материал при этом характеризуется коэффициентом размягчения более единицы, то есть имеет способность к упрочнению при увлажнении (в том числе, в процессе эксплуатации) за счет постепенной гидратации низкоосновных новообразований в порах изделий.

Конечный продукт представляет собой «симбиоз» мертво-обожженной пористой керамической матрицы и продуктов гидратации. Ускорение набора прочности может быть достигнуто специальным дополнительным увлажнением изделий после обжига.

Подобный эффект упрочнения керамических изделий из природного сырья при увлажнении отмечен авторами [87, 88], однако причины прироста прочности пока не установлены. По нашему

мнению, механизм упрочнения связан с присутствием в исходных породах оксида кальция и образованием при обжиге, наряду с традиционной керамической составляющей, гидравлически активных фаз. Подтверждением этому служат исследования Б.И. Нудельмана [89], который показал, что при обработке водой керамического черепка из лессовидного суглинка, обожженного при 700...800 °С, имеет место образование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, способствующих росту механической прочности материала.

В БрГТУ накоплен обширный экспериментальный материал, подтверждающий эффект значительного упрочнения при увлажнении обожженных керамических образцов из техногенных композиций [90, 91, 74, 39]. На этот способ изготовления обжиговых материалов получен патент РФ [93].

Особо следует отметить, что ни один из исходных сырьевых компонентов (МК, глиежи, высококальциевая зола-унос) не может служить самостоятельным сырьем для производства керамических стеновых материалов, однако в совокупности эти отходы обеспечивают создание эффективных обжиговых материалов.

В монографии детально рассматривается первый вариант технологии изготовления гидратированной керамики из дисперсных техногенных отходов, заключающийся в направленном синтезе гидратных фаз в сырьевых шихтах, что позволяет добиться существенного энергосбережения на всех основных этапах производства.

Для иллюстрации преимуществ и особенностей предлагаемой технологии в данной главе анализируется экспериментальный материал, накопленный Е.Б. Сеничак, О.Е. Волковой, С.В. Патраманской в результате исследований, выполненных под руководством Н.А. Лоховой.

3.1. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема и глиежей

При создании ресурсосберегающей технологии изготовления керамических изделий на основе МК учитывалось, что реакции непосредственного взаимодействия между твердыми веществами сырьевой смеси протекают медленно. Дополнительная активизация термического процесса обжига возможна при участии нетвердых фаз. При этом ускоряется диффузия и резко увеличивается поверх-

ность контакта. Многочисленные данные [75, 84, 85] показывают, что в парогазовой среде и среде водяных паров сильно ускоряются твердожидкостное спекание, растворение, плавление и кристаллизация. Таким образом, процессы с участием парогазовой составляющей являются нетрадиционным фактором интенсификации структурообразования, более эффективным в сопоставлении с традиционным путем – подъемом температуры.

Нехорошев А.В., основываясь на работах А.Е. Ферсмана, Н.А. Елисеева и Шенда, подразделил процессы тепловой обработки для направленного структурообразования на 5 классов [84]: термические, пневматолито-термические, пневматолитовые, пневматолито-гидротермальные, гидротермальные.

К 1-му классу относятся высокотемпературные процессы (выше 900 [1000] °С), протекающие с участием веществ в одном или двух агрегатных состояниях ($T_1 + T_2$; $T + Ж$; $T + Г$).

Во 2-й класс включены процессы, протекающие при умеренно высокой температуре (600 [700]...900 [1000] °С) с участием реагентов в трех агрегатных состояниях, в том числе расплава ($T_1 + Ж + Г = T_2$).

К 3-му классу отнесены процессы, протекающие при средних температурах (375...600 [700] °С) с участием веществ в двух агрегатных состояниях, но без участия жидкой фазы ($T_1 + Г = T_2$).

В 4-й класс включены процессы умеренного температурного диапазона (200...375 [600] °С) с участием реагентов в трех агрегатных состояниях, в том числе водных растворов ($T_1 + Ж + Г = T_2$).

К 5-му классу отнесены низкотемпературные (ниже 200 °С) процессы силикатной технологии, протекающие с участием веществ в одном или двух агрегатных состояниях ($Ж_1 + Ж_2$; $Ж + Г$; $Ж + Т$).

Перевод процесса изготовления керамических изделий из первого класса во 2-й или 3-й обеспечивает существенное энергосбережение вследствие понижения конечной температуры обработки и соответственно затрат на обжиг.

Сырьевые массы на основе МК практически не содержат оксидов железа и, следовательно, не подвластны механизму активизации спекания в восстановительных средах, положительно зарекомендовавшему себя при обжиге глиномасс [76]. В связи с этим более предпочтительна схема перевода термического процесса в пневматолито-термическую стадию с участием газотранспортных

реакций в твердых смесях, содержащих гидратированные вещества.

В МК и ГЛ, как продуктах высокотемпературных технических и природных процессов, такие гидратные вещества отсутствуют. Однако обогащение МК добавкой ГЛ создает условия для синтеза необходимых фаз при взаимодействии в увлажненной шихте высокоактивного аморфного кремнезема, растворимого оксида алюминия и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Полученные при этом гелевидные гидратные соединения могут служить источником внутренней парогазовой среды [122] при обжиге [122], способствуя переводу процесса из термической в пневмолито-термическую стадию.

3.1.1. Физико-механические характеристики материала из двухкомпонентной шихты (МК+ГЛ)

Пуццолановые свойства глиежей в совокупности с повышенным содержанием в них оксида алюминия послужили предпосылкой для апробации изготовления обжиговых материалов на основе МК с добавкой природных горелых пород.

Кроме того, выбор компонентов смеси обоснован возможностью создания структурного каркаса из частиц глиежей, межзерновое пространство которого заполнено гелем на основе ультрадисперсного МК. Получение эффективного обжигового материала в этом случае обусловлено как высокой химической активностью ингредиентов, так и направленным формированием дифференцированной по размеру пористости. Образование макропор предопределено удалением свободной влаги и выгоранием органической составляющей.

Микропористость может быть представлена межглобулярной пористостью в конгломератах частиц МК; воздушными пузырьками, вовлеченными в смесь развитой поверхностью отхода, а также пораами, полученными при отщеплении химически связанной воды.

Ввиду того что при использовании ГЛ и МК возможна сухая подготовка сырья, применялся полусухой способ формования изделий, значительно сокращающий эксплуатационные затраты и позволяющий получить более качественные по внешнему виду изделия, в том числе лицевые.

Методом полусухого прессования при удельном давлении 25 МПа были изготовлены образцы на основе МК и ГЛ с расходом

последних от 23 до 67 мас.%. Для выявления цементирующей способности гидратных соединений отформованные образцы были подвергнуты ТВО по режиму 2+6+2 ч при температуре изотермии 90 °С. В результате получен материал с прочностью при сжатии после ТВО 12...14 МПа (табл. 3.1, составы №1...4), коэффициент размягчения которого не превышает 0,65. Прирост прочности образцов после ТВО свидетельствует о прохождении реакций гидратации, интенсивность которых зависит от длительности пропаривания сырьевых масс.

Применительно к керамическому производству реализация вяжущих свойств композиции на стадии формования и сушки предопределяет рост сырцовой прочности. Гелевидная составляющая, образующаяся при взаимодействии таких ингредиентов, как аморфный кремнезем МК, растворимый оксид алюминия и оксид кальция глиежей, обеспечивает омоноличивание частиц сырья и получение достаточно прочного сырца и полуфабриката (5...7 МПа). Наличие гидратных новообразований в композиции должно интенсифицировать процессы минералообразования черепка при обжиге вследствие каталитического действия паров воды.

Для выявления рациональной рецептуры шихт и основных технологических параметров изготовления обжигового материала применялся метод математического планирования эксперимента. На первом этапе исследований изучалось поведение шихт с относительно низким расходом глиежей (до 42%) в соответствии с трехуровневым математическим планом ВОХ-3, позволяющим получать полиномиальные уравнения.

В качестве функций отклика рассматривались предел прочности при сжатии (y_1), средняя плотность (y_2), водопоглощение (y_3) и коэффициент размягчения (y_4) обожженных образцов. Уровни и факторы варьирования представлены в табл. 3.2.

Математическая обработка полученных результатов проводилась по программе «Модель» с использованием метода наименьших квадратов. Проверка значимости коэффициентов осуществлялась по критерию Стьюдента с доверительной вероятностью 0,95.

Адекватность уравнений регрессии экспериментальным данным оценивалась по стандартной методике [94].

После исключения незначимых коэффициентов получены адекватные уравнения регрессии для кодированных значений переменных (приложение 1).

Таблица 3.1

**Физико-механические показатели полуфабриката (п/ф)
и материала после гидротермальной обработки**

Состав смеси и вид добавки		Средняя плотность, кг/м ³		Прочность при сжа- тии п/ф, МПа	Прочность при сжатии после однократной ТВО, МПа				Водопоглощение, мас. %	Коэффициент размягчения	Прочность при сжатии, МПа, после циклов ТВО	
		п/ф	после ТВО		влажных	высушенных	высушенных (после водопо- глощения при вакууме)	высушенных после водо- поглощения			2	3
без добав- ки	№1	1470	1460	6,7	7,6	12,6	12,3	11,7	29,7	0,62	10,5	13,0
	№2	1520	1500	7,0	7,9	12,8	12,0	12,1	25,7	0,65	11,6	12,7
	№3	1550	1540	7,4	8,1	14,4	13,6	12,9	24,9	0,63	14,3	13,9
	№4	1630	1620	5,3	7,1	12,3	10,8	10,1	22,7	0,65	12,7	11,1
NaCl	№5	1490	1480	13,4	10,1	15,7	17,2	14,2	27,6	0,58	15,4	16,2
	№6	1540	1520	16,3	12,3	18,4	14,7	16,8	23,5	0,84	17,6	18,6
	№7	1570	1550	10,2	7,4	11,8	12,3	10,6	22,1	0,60	12,1	13,7
	№8	1660	1650	7,4	5,2	8,6	7,9	8,1	20,5	0,66	7,6	7,9
CaCl2	№9	1500	1480	8,2	4,9	10,1	8,4	8,2	28,4	0,58	9,1	10,8
	№10	1560	1550	6,4	5,6	10,5	10,8	10,6	24,7	0,52	10,6	10,5
	№11	1590	1570	7,6	4,9	9,8	9,2	8,7	22,9	0,53	9,7	9,9
	№12	1680	1660	6,8	3,8	8,4	7,3	7,5	21,3	0,52	8,0	9,4

Примечание. Составы №1; №5; № 9 - МК : ГЛ = 77 : 23 (мас.%); составы №2; №6; №10 - МК : ГЛ = 67 : 33 (мас.%); составы №3; №7; №11 - МК : ГЛ = 57 : 43 (мас.%); составы №4, №8, №12 - МК : ГЛ = 33 : 67 (мас.%). В составах с добавкой расход хлористой соли – 3% от массы основной шихты.

Таблица 3.2

Уровни и факторы варьирования

Уровень варьирования	Содержание глиежей, мас.% (x_1)	Влажность шихты, мас.% (x_2)	Температура обжига, °С (x_3)	Удельное давление прессования, МПа (x_4)
Нижний (-1)	23,1	8	900	15
Средний (0)	33,3	12	950	20
Верхний (+1)	41,2	16	1000	25

При подстановке кодированных переменных в многофакторные уравнения регрессии рассчитывались однофакторные зависимости результативных показателей от каждого из рассматриваемых факторов в отдельности. Полученные однофакторные уравнения использовались для построения графических зависимостей (рис. 3.1–3.4), позволяющих наглядно оценить влияние каждого из исследуемых факторов на параметры оптимизации.

Анализ полученных математических моделей показывает, что в рассматриваемых интервалах варьируемые факторы оказывают существенное влияние на физико-механические характеристики исследуемых керамических материалов.

Максимальной прочностью (20,4 МПа) обладают образцы, содержащие 33% ГЛ и обожженные при 1000 °С. При этом влажность шихты соответствует 16%, удельное давление прессования – 25 МПа.

Средняя плотность материала при этом составляет 1260 кг/м³, водопоглощение – 28%, коэффициент размягчения – 1,17 [95].

Снижение температуры обжига от 1000 до 950°С мало сказывается на изменении показателей водопоглощения и средней плотности, однако оказывает существенное влияние на прочность и коэффициент размягчения. Так, прочность снижается на 30...40%, а коэффициент размягчения возрастает до 1,3...1,6. Максимальный коэффициент размягчения имеют образцы, обожженные при 950°С.

Столь высокие показатели коэффициента размягчения обеспечивают прирост прочности обожженного материала на 30...60% после нахождения в воде в течение суток. Как отмечалось ранее, очевидно это связано с образованием при обжиге, наряду с традиционной керамической составляющей, низкоосновных гидравлически активных минералов, гидратация которых приводит к упрочнению материала при увлажнении. Аналогичные эффекты отмечены

авторами ряда работ для материалов, полученных при низкотемпературном обжиге глинистых пород [86, 89].

X1	X2	X3	X4	Y
-1	-1	1	1	1,154
-1	0	1	1	1,161
-1	1	1	1	1,208
0	-1	1	1	1,204
0	0	1	1	1,211
0	1	1	1	1,258
1	-1	1	1	1,244
1	0	1	1	1,251
1	1	1	1	1,298
-1	1	-1	1	1,204
-1	1	0	1	1,216
-1	1	1	1	1,208
0	1	-1	1	1,254
0	1	0	1	1,266
0	1	1	1	1,258
1	1	-1	1	1,294
1	1	0	1	1,306
1	1	1	1	1,298
-1	1	1	-1	1,164
-1	1	1	0	1,196
-1	1	1	1	1,208
0	1	1	-1	1,214
0	1	1	0	1,246
0	1	1	1	1,258
1	1	1	-1	1,254
1	1	1	0	1,286
1	1	1	1	1,298

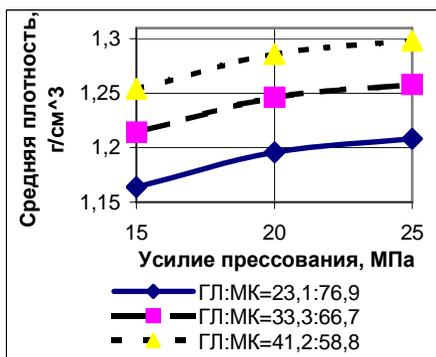
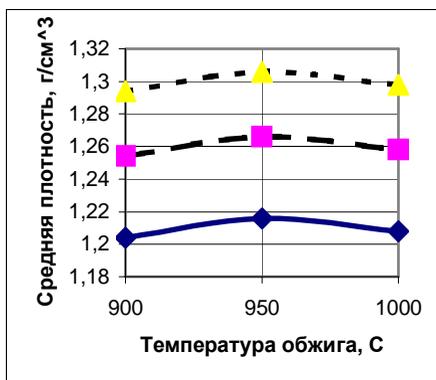
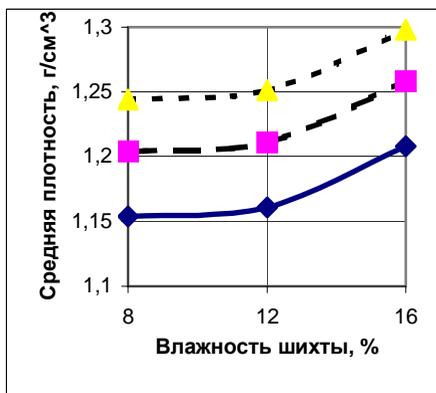


Рис. 3.1. Зависимость средней плотности от влажности шихты, усилия прессования и температуры обжига

X1	X2	X3	X4	Y
1	-1	1	1	14,133
1	0	1	1	12,333
1	1	1	1	15,933
0	-1	1	1	18,6
0	0	1	1	16,4
0	1	1	1	20,4
-1	-1	1	1	14,367
-1	0	1	1	12,567
-1	1	1	1	16,167
-1	1	-1	1	8,727
-1	1	0	1	10,397
-1	1	1	1	16,167
0	1	-1	1	12,96
0	1	0	1	14,63
0	1	1	1	20,4
1	1	-1	1	8,493
1	1	0	1	10,163
1	1	1	1	15,933
-1	1	1	-1	11,307
-1	1	1	0	13,937
-1	1	1	1	16,167
0	1	1	-1	15,54
0	1	1	0	18,17
0	1	1	1	20,4
1	1	1	-1	11,073
1	1	1	0	13,703
1	1	1	1	15,933

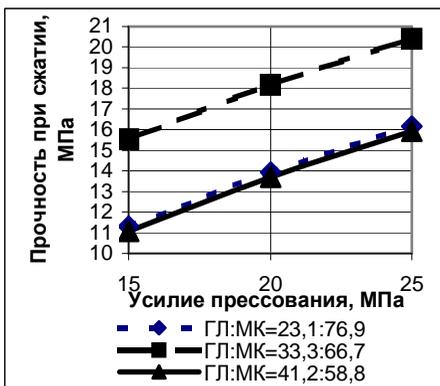
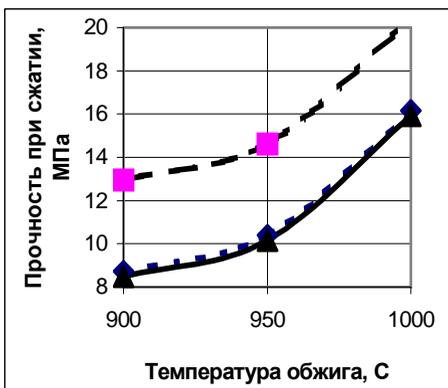
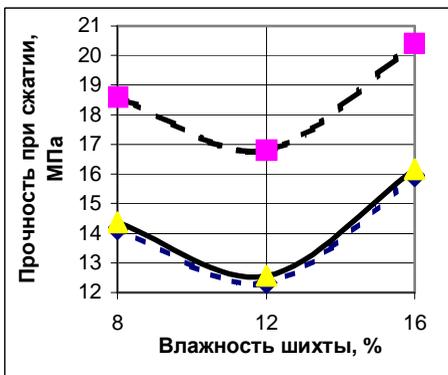


Рис. 3.2. Зависимость прочности от влажности шихты, усилия прессования и температуры обжига

X1	X2	X3	X4	Y
1	-1	1	1	0,8832
1	0	1	1	0,9652
1	1	1	1	1,2032
1	1	1	-1	0,7932
1	1	1	0	0,8752
1	1	1	1	1,1132
1	1	-1	1	0,8532
1	1	0	1	0,9352
1	1	1	1	1,1732
0	-1	1	1	0,9128
0	0	1	1	1,498
0	1	1	1	1,2032
0	1	1	-1	0,8228
0	1	1	0	1,408
0	1	1	1	1,1132
0	1	-1	1	0,8828
0	1	0	1	1,468
0	1	1	1	1,1732
-1	1	1	-1	1,4632
-1	1	1	0	1,3832
-1	1	1	1	1,2032
-1	-1	1	1	1,3732
-1	0	1	1	1,2932
-1	1	1	1	1,1132
-1	1	-1	1	1,4332
-1	1	0	1	1,3532
-1	1	1	1	1,1732

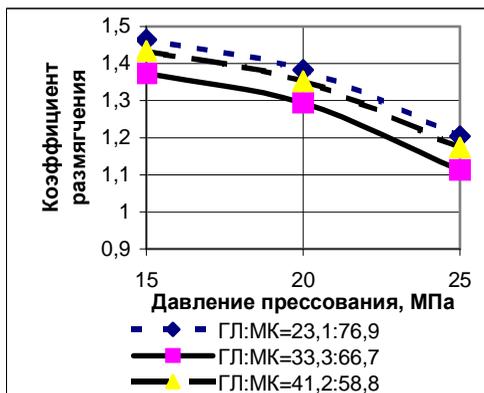
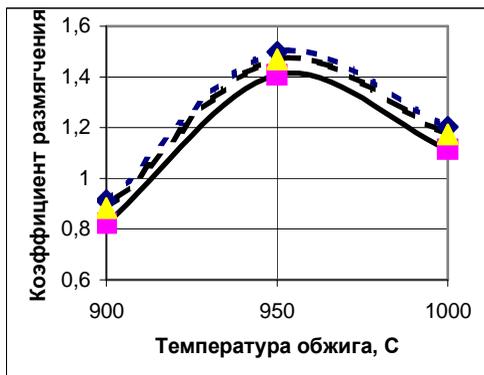
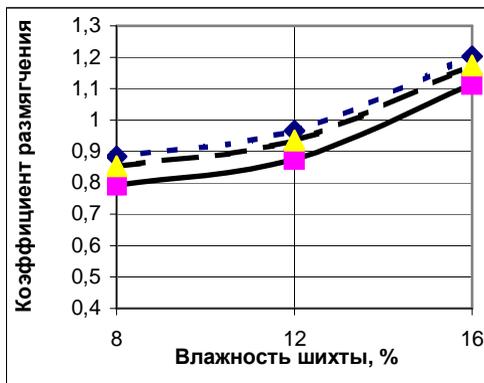


Рис. 3.3. Зависимость коэффициента размягчения от влажности шихты, усилия прессования и температуры обжига

X1	X2	X3	X4	Y
-1	-1	0	0	33,33
-1	0	0	0	34,33
-1	1	0	0	37,33
0	-1	0	0	32
0	0	0	0	33
0	1	0	0	36
1	-1	0	0	28,67
1	0	0	0	29,67
1	1	0	0	32,67
-1	0	-1	0	33,66
-1	0	0	0	34,33
-1	0	1	0	35
0	0	-1	0	32,33
0	0	0	0	33
0	0	1	0	33,67
1	0	-1	0	29
1	0	0	0	29,67
1	0	1	0	30,34
-1	0	0	-1	35,66
-1	0	0	0	34,33
-1	0	0	1	33
0	0	0	-1	34,33
0	0	0	0	33
0	0	0	1	31,67
1	0	0	-1	31
1	0	0	0	29,67
1	0	0	1	28,34

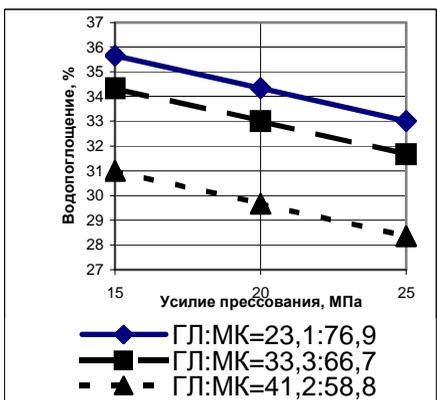
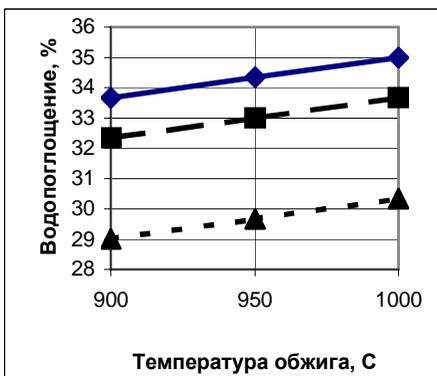
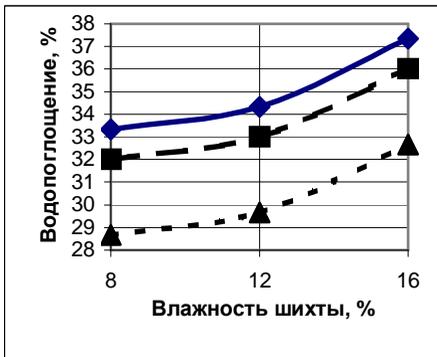


Рис. 3.4. Зависимость водопоглощения от влажности шихты, усилия прессования и температуры обжига

Так, в работе [86] описывается возможность получения материалов на основе обожженного при температуре 850 °С лессового сырья с использованием бентонита в качестве связки и полусухого прессования изделий с их последующей водотепловой обработкой под давлением. Низкотемпературный обжиг породы позволил получить в её составе CaO, β -2CaO * SiO₂, CaO * Al₂O₃, которые в гидротермальных условиях связывают структуру изделия в прочный конгломерат.

Нудельман Б.И. в работе [89] установил, что при обработке водой керамического черепка из лессовидного суглинка, обожженного при температуре 700...800 °С, имеет место образование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, которые приводят к изменению важнейших физико-механических показателей черепка. Автор считает, что «естественная гидратация» лессового черепка оказывает отрицательное действие в случае значительного содержания свободного оксида кальция, и, напротив, позитивное, когда вся или большая часть оксида кальция связывается в процессе обжига в активные соединения кальция, обладающие способностью к гидратации.

Кроме того, Б.И. Нудельман отмечает, что степень увеличения механической прочности керамического черепка из лессовидного суглинка за счет гидратации прямо пропорциональна количеству активных соединений кальция, обладающих способностью к гидратации и содержащихся в продуктах обжига суглинка.

В дополнение к предыдущим исследованиям было изучено поведение шихт с расходом ГЛ от 50 до 83 мас.% по методике рационального планирования эксперимента, которая была предложена М.М. Протодьяконовым, Р.И. Тедером [44] и развита А.Н. Атласовым [46].

В соответствии с планом эксперимента рассматривалось влияние на отклики четырех переменных факторов (средняя плотность, прочность при сжатии, водопоглощение и коэффициент размягчения), варьируемых на трех уровнях (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Уровни и факторы варьирования

Факторы варьирования	Обозначение	Значение факторов на уровнях		
		1	2	3
Содержание МК в шихте, мас.%	А	16,6	37,5	50,0
Влажность шихты, мас.%	Б	8	12	10

Температура обжига, °С	С	900	950	1000
Усилие прессования, МПа	Д	15	20	25

В используемой программе принята модель процесса в виде

$$y = F(A)_i + F(B)_g + F(C)_k + F(D)_e,$$

где y – величина изучаемого отклика; $F(A)_i$, $F(B)_g$, $F(C)_k$, $F(D)_e$ – вклад факторов А, Б, С, Д в величину отклика на уровнях варьирования i, g, k, e .

Массив исходных данных, сформированный из среднеарифметических значений в каждой экспериментальной точке, обрабатывался по программе, которая позволяет получить значения вкладов факторов в величину отклика на каждом уровне варьирования (табл. 3.4).

Дискретная математическая модель процесса позволяет оценить значение отклика в любой точке принятой матрицы планирования эксперимента.

Таблица 3.4

Значения вкладов каждого из факторов в отклики

Отклики	Факторы	Уровни		
		1	2	3
Средняя плотность, г/см ³	А	1,509	1,472	1,373
	Б	0,009	0,012	0,006
	С	0,010	-0,024	0,013
	Д	-0,036	0,009	0,027
Прочность при сжатии, МПа	А	-6,807	4,273	2,533
	Б	-1,683	-0,397	2,000
	С	9,157	13,443	21,150
	Д	-3,197	1,700	1,497
Водопоглощение, %	А	-0,860	-1,017	1,877
	Б	1,550	-0,713	-0,837
	С	-0,407	0,497	-0,090
	Д	28,363	26,763	24,643
Коэффициент размягчения	А	-0,001	0,033	-0,032
	Б	-0,014	-0,021	0,034
	С	1,023	0,935	0,833
	Д	0,038	-0,097	0,059

В рассматриваемом интервале содержания глиежей в смеси (50...83%) возможно получение керамического материала большей средней плотности (1500 кг/м³), требующего для достижения максимальной прочности (29 МПа) повышенной температуры обжига (1000 °С).

Таким образом, композиции, в которых глиежи выступают в качестве добавки к МК, а не как основное сырье, более предпочтительны с точки зрения ресурсосбережения.

Для дальнейших исследований приняты составы с минимальным расходом ГЛ (23%). Выбор основан как на экономии привозного компонента шихты – ГЛ, так и ввиду существенно меньшей средней плотности материала, позволяющей прогнозировать лучшие теплотехнические характеристики изделий.

3.1.2. Физико-механические характеристики материалов из трехкомпонентных смесей (микркремнезем + глиежи + хлористые соли)

Последующее совершенствование конечных свойств керамического материала на основе МК осуществлено путем синтеза шихт, максимально приближенных по физико-химическим

свойствам к природным глинистым породам, но лишенных их типичных недостатков (деформационные явления в процессе термообработки, потребность в высоких температурах обжига). К позитивным, а следовательно, принятым к воспроизведению свойствам глинистых минералов следует отнести:

- склонность к образованию коллоидных систем и способность образовывать с водой пластичную массу;
- способность отдавать адсорбционную и конституционную влагу;
- протекание твердофазового, жидкостного и смешанного спекания с кристаллизацией новообразований при обжиге.

Для придания таких свойств смесям на основе МК необходим подбор реакционноспособных добавок, обеспечивающих наличие в массе коллоидной (гелевидной) составляющей и химически связанной воды, а также низкотемпературное спекание с образованием стереорегулярной структуры типа каркасно-матричной при пониженных температурах обжига.

Одним из наиболее эффективных способов направленного регулирования состава и свойств керамических стеновых материалов является введение активных минерализаторов [100].

По классификации Барта [101] все минерализаторы делятся на три группы, которые влияют:

- 1) на образование зародышей (центров кристаллизации);
- 2) скорость кристаллизации (изменением вязкости системы и отводом тепла из нее);
- 3) на решетки и соответственно на свойства кристаллических тел (поверхностные, структурные и диффузионные минерализаторы).

В керамической промышленности наиболее широко используются минерализаторы третьей группы. Существуют различные оценки действия минерализаторов. Одни считают их интенсификаторами спекания и объясняют появление жидкой фазы их присутствием, другие отдают им роль ускорителей твердофазовых реакций и веществ, влияющих на структурные изменения компонентов и обеспечивающих раннюю декарбонизацию [102, 103, 104].

Прототипом сырьевой смеси МК + ГЛ + минерализатор послужила композиция (МК + высококальциевая зола) [39, 74, 92], ввод в которую 5–10% угольной футеровки электролизеров обеспечил смещение диссоциации карбоната кальция в область пони-

женных температур (600–650 °С) и связывание СаО в волластонит и полевые шпаты.

В данной работе выбор корректирующей добавки – минерализатора обусловлен наличием на Братской промплощадке месторождений каменной соли, которая используется для нужд хлорного завода АО «Братсккомплексхолдинг» в виде соляной рапы.

Для ускорения синтеза керамического черепка предпринят ввод в шихту хлоридов натрия или кальция в количестве 1; 3 и 6 мас.% сверх 100% основной смеси, состоящей из 23% ГЛ и 77% МК. Результаты исследования представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Физико-механические характеристики материалов с применением хлористых солей

Содержание хлористой соли, % (сверх 100% основной шихты)		Средняя плотность сырца, кг/м ³	Свойства материала			
			Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, мас. %	Коэффициент размягчения
NaCl	1	1480	1170	12,9	33,7	0,81
	3	1520	1230	36,6	30,4	0,94
	6	1540	1260	35,6	26,0	0,96
CaCl ₂	1	1480	1130	46,7	35,2	0,79
	3	1490	1170	42,6	35,1	0,87
	6	1500	1200	35,9	31,3	1,02
Без добавки (контрольный)		1470	1160	9,8	36,1	0,93

Примечание. Влажность шихты – 16%; удельное давление прессования – 30 МПа; температура обжига – 900 °С.

Полученные данные подтвердили сильное минерализующее действие хлоридов натрия и кальция, косвенным свидетельством чему служит резкий прирост прочности при сохранении значений средней плотности черепка (табл. 3.5, составы с добавкой 1 и 3% CaCl₂).

Предполагаемое при выборе добавки ускоренное растворение микрокремнезема в хлоридном растворе с образованием кремнегеля подтверждено экспериментальными данными. Дополнительные исследования (табл. 3.1, составы №5...8) свойств сырца из смеси, включающей 23...33% ГЛ с добавкой 3% NaCl от массы основной

шихты, показали значительное повышение прочности высушенного сырца (полуфабриката) и пропаренных образцов в сравнении с бездобавочным вариантом. Максимальный коэффициент размягчения (0,84) материала после пропаривания отмечен для состава с расходом ГЛ-33%.

Наряду с образованием гелевидной фазы на плотность упаковки сырьевых частиц влияет форма и размер последних.

Удельная поверхность пресспорошка оказывает двойное влияние на качество изделий. С одной стороны, чем она выше, тем больше площадь контактирования сырьевых частиц в образце после прессования, а следовательно, и его прочность как в сыром, так и в обожженном виде. Однако при большой удельной поверхности увеличивается количество адсорбированного воздуха на частицах пресспорошка и его запрессовка в изделия с последующим образованием микротрещин [105, 106].

Для снижения удельной поверхности пресспорошка, а также улучшения условий труда и повышения качества формовки апробирована грануляция сырьевой шихты на тарельчатом грануляторе при подаче на него растворов хлористых солей. Немаловажно, что грануляция позволяет сократить расходы на доставку МК, обусловленные низкой насыпной плотностью. Длительность гранулирования составляла 10 минут.

Установлено, что замена воды затворения на раствор хлорида натрия или кальция сокращает образование крупных фракций (табл. 3.6) и увеличивает количество фракций размером 0,14–0,315 мм. Это способствует снижению коэффициента сжатия шихты с 4 до 2,5 и положительно сказывается на конечных свойствах изделий.

В ряде случаев применение хлористых солей приводит к существенному упрочнению полуфабриката. Так, прочность при сжатии сырца и полуфабриката, отформованного из гранулята с содержанием 1% NaCl, составляет соответственно 6,3 МПа и 28,6 МПа. Для бездобавочного варианта эти показатели равны 4,3 МПа и 13,2 МПа.

Таблица 3.6

Гранулометрический состав шихт

Состав шихты	Остаток на сите (мас.%) с размером отверстий, мм							
	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	менее 0,14
ГЛ+МК	<u>6,3</u> 6,3	<u>27,1</u> 33,4	<u>12,8</u> 46,1	<u>1,6</u> 47,7	<u>4,8</u> 52,5	<u>6,5</u> 59,0	<u>18,2</u> 77,2	<u>22,7</u> 100,0
ГЛ+МК+ NaCl	<u>5,2</u> 5,2	<u>6,4</u> 11,6	<u>9,2</u> 20,8	<u>5,7</u> 26,5	<u>6,0</u> 32,4	<u>6,9</u> 39,4	<u>40,0</u> 79,4	<u>20,6</u> 100,0
ГЛ+МК+ CaCl ₂	<u>4,5</u> 4,5	<u>7,2</u> 11,6	<u>9,3</u> 20,3	<u>6,9</u> 27,9	<u>6,7</u> 34,5	<u>6,8</u> 41,3	<u>38,9</u> 80,2	<u>19,8</u> 100,0

Примечание. Над чертой – значения частных остатков на сите; под чертой – полных остатков; количество добавки – 1 мас.%.

Физико-механические свойства материала из гранулята приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Физико-механические характеристики материалов из гранулята

Содержание хлористой соли, % (сверх 100 % основной шихты)	Средняя плотность сырца, кг/м ³	Свойства материала				
		Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, мас.%	Коэффициент размягчения	
NaCl	1	1370	1260	36,9	31,3	1,08
	3	1380	1270	56,5	30,8	0,73
	6	1550	1380	44,6	22,3	1,04
CaCl ₂	1	1410	1300	40,3	31,5	1,13
	3	1520	1310	38,5	26,8	0,93
	6	1560	1360	35,9	23,4	0,95

Примечание. Влажность шихты – 16%; удельное давление прессования – 30 МПа; температура обжига – 900 °С.

С увеличением расхода хлористых солей растет средняя плотность сырца, что свидетельствует о лучшем уплотнении при прессовании и более полном удалении воздуха из формуемых образцов. Для обожженного материала при этом прослеживается снижение водопоглощения, что, очевидно, связано как с уплотнением сырца,

так и с минерализующим действием добавок. Подобный эффект отмечен в работе [97] при агломерации глинистых пород.

Таким образом, комплексное многогранное влияние хлористых солей на шихту из МК и ГЛ предопределяет положительное воздействие добавки на всех технологических переделах и модифицирует смесь, уподобляя её глиномассе. Полученные результаты согласуются с данными исследований [98] и свидетельствуют об эффективности выбранных технологических приемов.

Для выявления рациональных рецептур шихт и температуры обжига параллельно проводились два эксперимента (с использованием добавок NaCl и CaCl₂) в соответствии с математическим планом ВОХ-3, который предусматривает варьирование трех факторов на трех уровнях (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Кодирование исходных переменных

Уровень варьирования	Количество МК в шихте, мас.% (x ₁)	Количество соли в шихте, мас.% (x ₂)	Температура обжига, °С (x ₃)
Нижний (-1)	58	1	800
Средний (0)	67,5	3	900
Верхний (+1)	77	5	1000
Интервал варьирования	9,5	2	100

Примечание. Содержание добавки хлористой соли – сверх 100 мас.% основной шихты; влажность шихты – 14%; удельное давление прессования - 30 МПа.

В качестве откликов эксперимента фиксировались: средняя плотность, прочность при сжатии, водопоглощение под вакуумом, коэффициент размягчения, огневая и общая усадки обожженных образцов. В результате обработки массива данных по программе «Модель» получены многофакторные уравнения регрессии (приложение 2), которые использованы для построения однофакторных зависимостей наблюдаемых результативных показателей от каждого из рассматриваемых факторов при фиксированном значении остальных факторов (рис. 3.5–3.10).

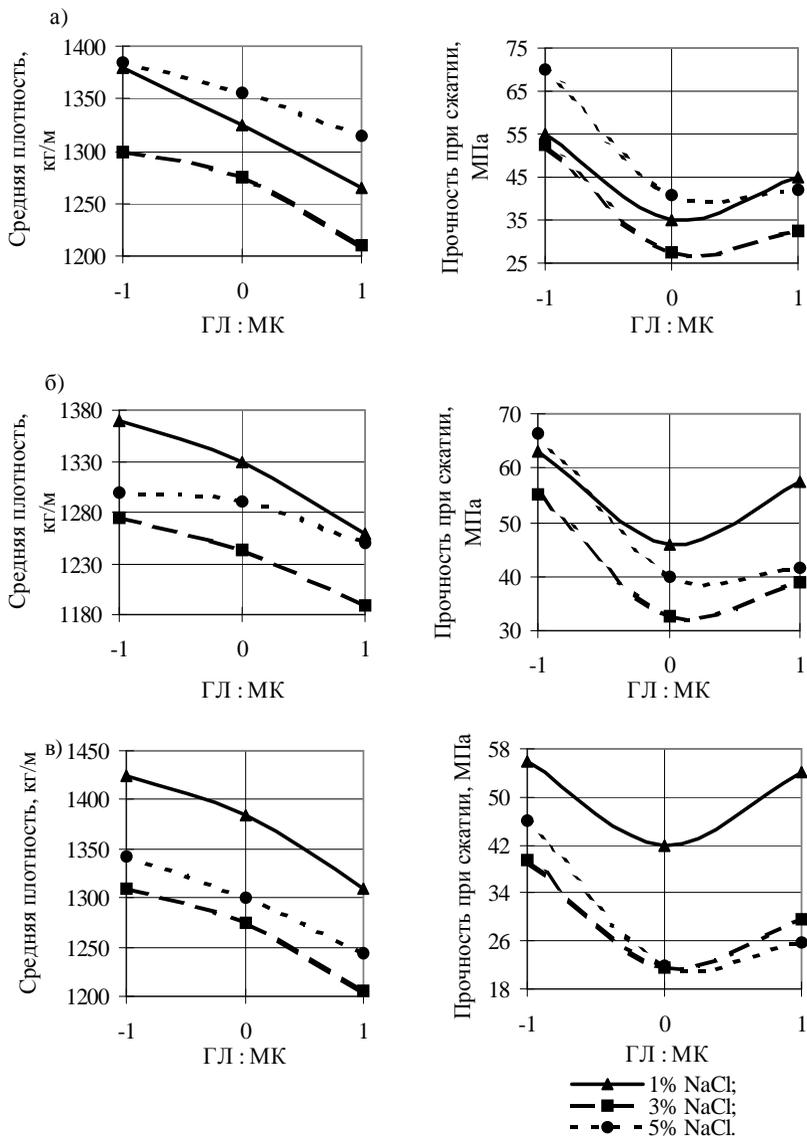


Рис. 3.5. Зависимость средней плотности и прочности при сжатии от состава шихты и температуры термообработки:

а – 800 °С; б – 900 °С; в – 1000 °С

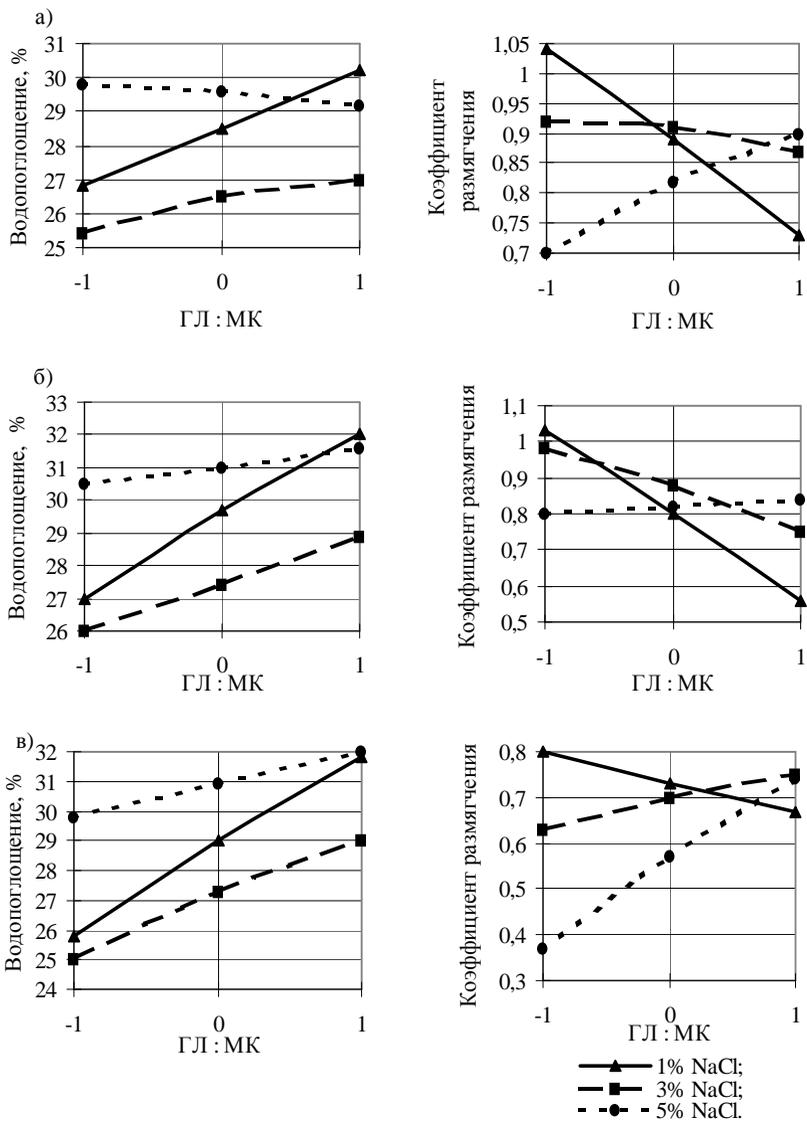


Рис. 3.6. Зависимость водопоглощения и коэффициента конструктивного качества от состава шихты и температуры термообработки:
а – 800 °C; б – 900 °C; в – 1000 °C

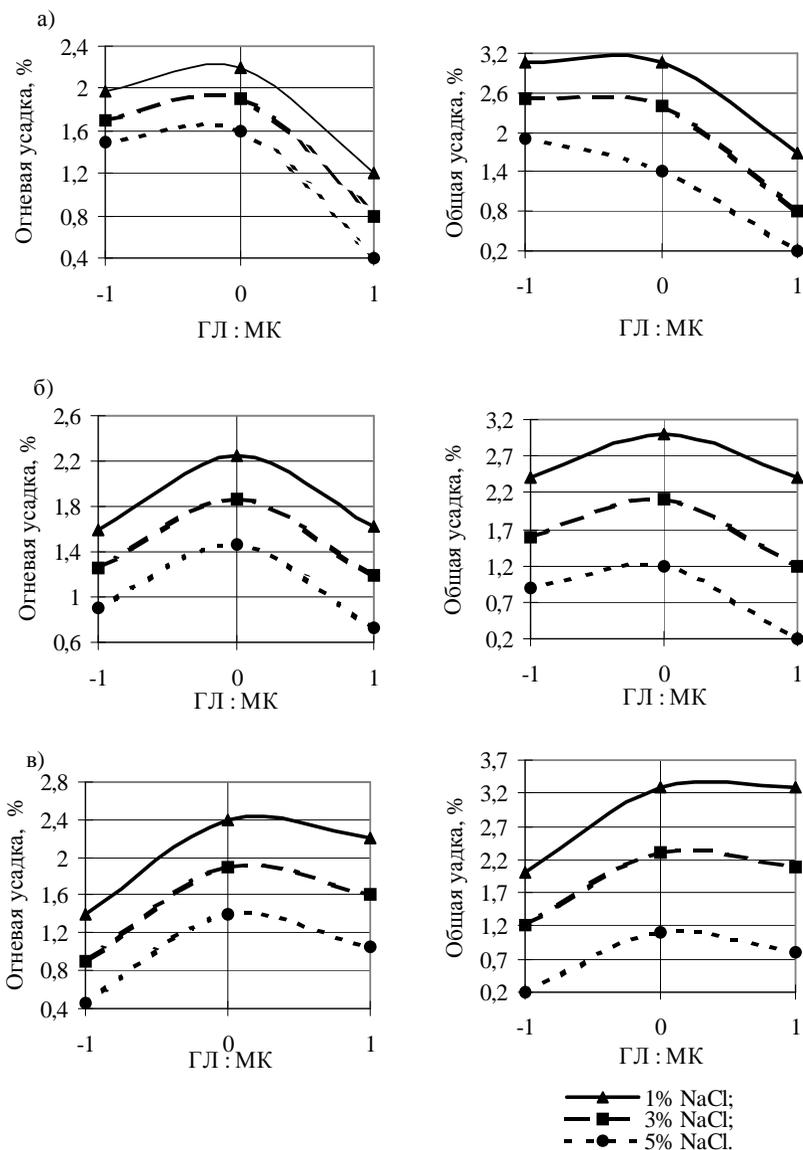


Рис. 3.7. Зависимость огневой и общей усадки от состава шихты и температуры термообработки
 а – 800 °С; б – 900 °С; в – 1000 °С

Анализ полученных зависимостей выявил возможность роста прочности на фоне плавного снижения средней плотности черепка (рис. 3.5) при увеличении расхода МК с 67 до 77%.

Отмеченное явление характерно для всех исследованных температур обжига. Наблюдающееся при этом увеличение значений водопоглощения под вакуумом (рис. 3.6) свидетельствует о приращении открытой пористости материала. Примечательно, что огневая усадка (рис. 3.7) на рассматриваемом участке кривых, соответствующая расходу МК 67...77%, снижается. В совокупности это указывает на сложный механизм формирования черепка, включающий как поризацию структуры, так и упрочнение межпоровых перегородок.

Характерной особенностью образцов из трехкомпонентной шихты является малая воздушная усадка, не превышающая 0,8...1%. Это предопределяет меньшую деформативность сырца при сушке.

В смесях с малым расходом МК большее значение коэффициента размягчения обеспечивается при минимальном расходе NaCl (рис. 3.6). Напротив, для шихты с преобладанием МК (77%) необходим ввод 3...5% NaCl для достижения максимальных значений коэффициента размягчения.

Меньшие колебания водостойкости черепка при изменении состава шихт характерны для смесей со средним расходом соли. При этом зафиксированы минимальные значения средней плотности образцов (1180...1220 кг/м³). Однако водопоглощение материала из смесей с добавкой 3% NaCl относительно ниже значений этого показателя при других расходах соли. Это позволяет судить о позитивном характере процессов структурообразования в массах, содержащих 3% NaCl.

Провели аналогичный эксперимент, использовав в качестве добавки хлорид кальция. Полученные однофакторные зависимости в графическом выражении представлены на рис. 3.8...3.10.

Сравнительный анализ действия хлористых солей показал, что поведение огневой усадки при использовании NaCl и CaCl₂ заметно различается (рис. 3.7 и 3.10). В частности, для составов с NaCl усадка возрастает со снижением расхода добавки, а для состава с CaCl₂ наблюдается обратная зависимость. Исключение составляют шихты с CaCl₂, обожженные при 800 °С.

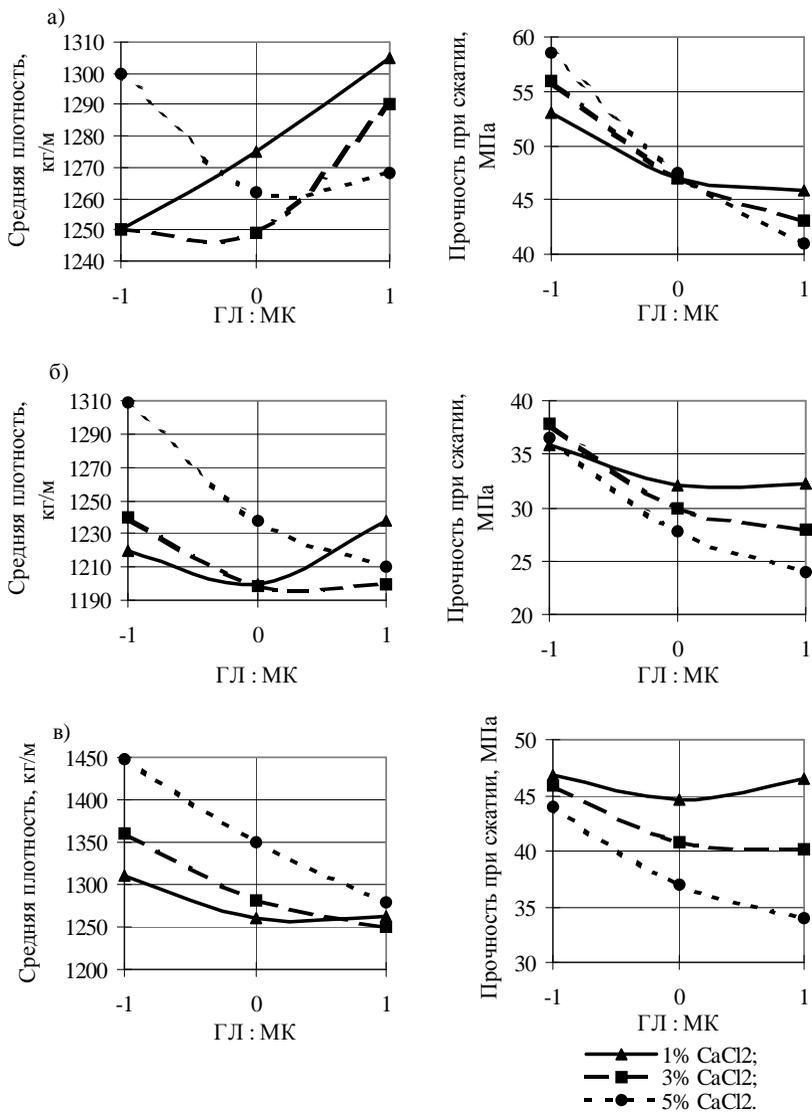


Рис. 3.8. Зависимость средней плотности и прочности при сжатии от состава шихты и температуры термообработки:

а – 800 °C; б – 900 °C; в – 1000 °C

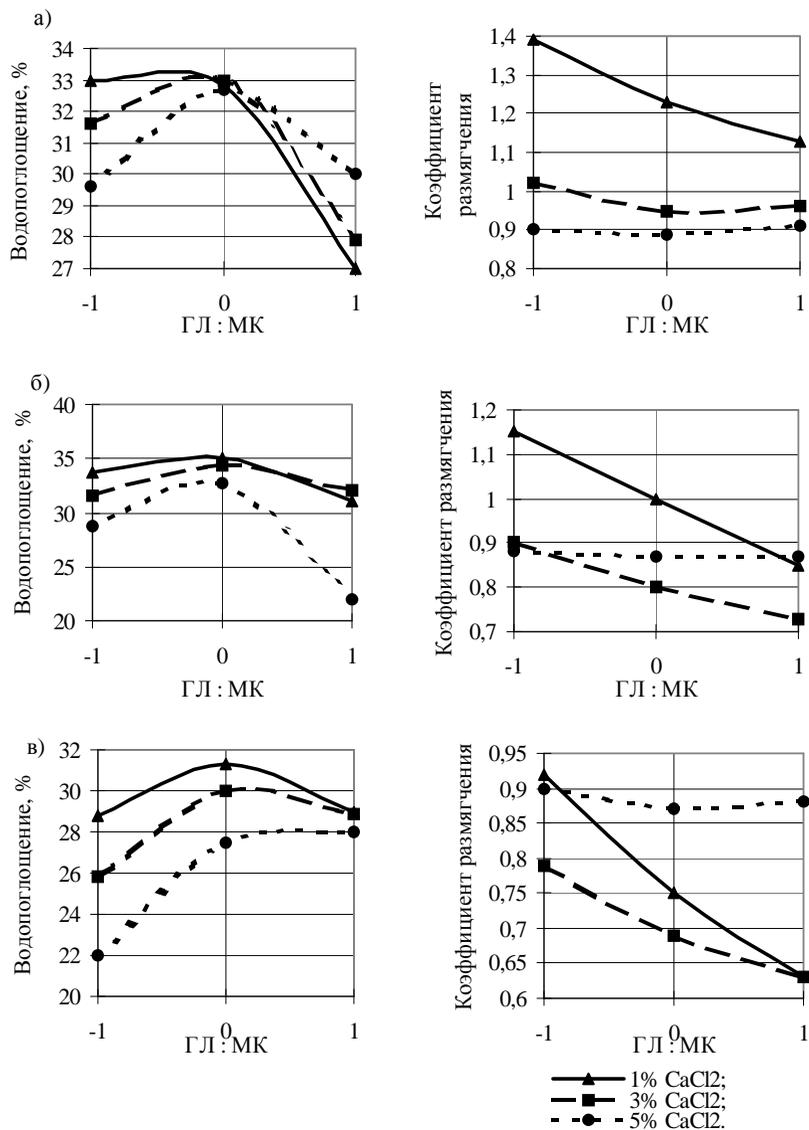


Рис. 3.9. Зависимость водопоглощения и коэффициента размягчения от состава шихты и температуры термообработки:

а – 800 °C; б – 900 °C; в – 1000 °C

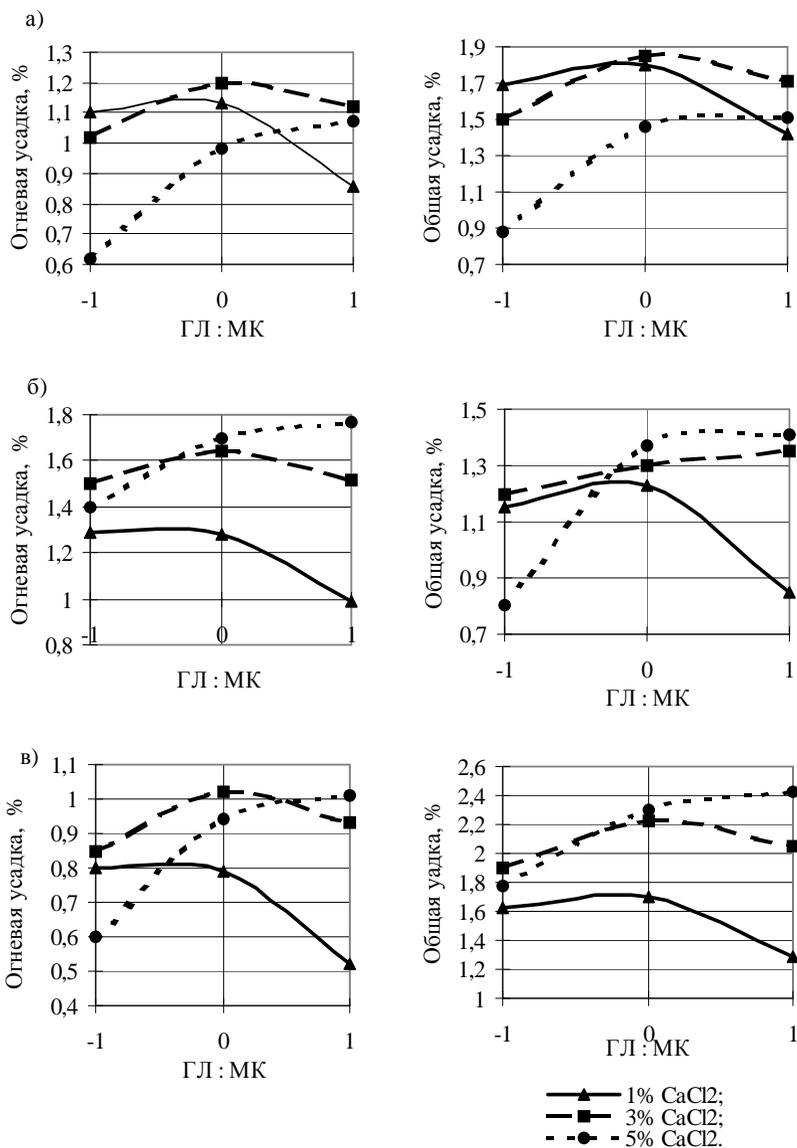


Рис. 3.10. Зависимость огневой и общей усадки от состава шихты и температуры термообработки:
а – 800 °С; б – 900 °С; в – 1000 °С

Кривые водопоглощения при вакууме (рис. 3.6 и 3.9) также имеют различный характер: со снижением расхода хлорида кальция отмечается рост водопоглощения; для хлорида натрия, напротив, максимальное водопоглощение достигается при вводе наибольшего количества добавки (5%). Минимальное водопоглощение характерно для смесей, включающих 3% NaCl. Достижение меньшего водопоглощения для шихт с добавкой CaCl₂ возможно при расходе соли 3–5% и обжиге при 900...1000 °С. Показатель водопоглощения особенно важен при выпуске лицевых изделий, для которых он нормируется.

Зависимости коэффициента размягчения от состава шихты и температуры обжига (рис. 3.6 и 3.9) близки. Увеличение расхода МК в шихтах с низким и средним содержанием хлористой соли приводит к падению коэффициента размягчения. В среднем коэффициент размягчения для образцов с CaCl₂ выше, чем с NaCl.

Анализ прочностных характеристик (рис. 3.5 и 3.8) показал, что поведение кривых практически идентично: с ростом количества добавки и температуры обжига прочность образцов понижается. В целом этот показатель для составов, содержащих NaCl, выше. Максимальная прочность (70 МПа) достигается при введении в шихту NaCl. Коэффициент размягчения при этом составляет 0,79.

3.1.3. Изучение морозостойкости материалов на основе шихт рациональных составов

Наряду с исследованием физико-механических свойств в работе проведен анализ морозостойкости образцов с добавкой (1...5%) хлоридов натрия и кальция. Для исследований были отобраны и испытаны на морозостойкость образцы с наименьшим водопоглощением, наибольшей прочностью при сжатии и коэффициентом размягчения не менее 0,8.

Испытания изделий на морозостойкость проводились методом объемного замораживания.

Полученные результаты приведены в табл. 3.9 и 3.10.

Таблица 3.9

Оценка морозостойкости обожженных образцов

Состав шихты, мас.%(МК:ГЛ: добавка)	Температура обжига, °С	Количество циклов наблю- дений	Остаточная прочность, МПа	Потери по массе, %	Потери по проч- ности, %	Начало разруше- ния, марка по морозостойкости
1	2	3	4	5	6	7
77:23:1 NaCl	1000	12	38,3	3,2	22,47	На 12-м цикле в виде отшелуши- вания верхней кромки и трещин, параллельных основанию
58:42:1 NaCl	1000	15 25 35	42,7 42,7 50,2	1,7 1,2 3,2	16,04 16,04 1,30	Выдержали более 35 циклов, F35
70:30:3 NaCl	900	15 25 35	39,2 31,8 35,7	1,3 0,8 1,6	20,99* 1,95* 10,19*	Выдержали более 35 циклов, F35
70:30:5 NaCl	800	15 25	24,7 25,3	0,6 1,3	15,70 13,65	На 15-м цикле
58:42:1 NaCl	800	15 25	39,6 35,9	0,7 1,2	20,32 27,80	На 21-м цикле, F15
58:42:5 NaCl	800	15 25	56,7 53,2	0,8 1,1	16,98 22,11	На 17-м цикле, F15
70:30:3 CaCl ₂	800	15 25 35 50	47,3 47,3 47,2 47,1	0,4 0,4 0,6 0,7	2,40* 2,30* 2,05* 1,95*	Образцы выдер- жали 50 циклов без признаков разрушения, F50
70:30:3 CaCl ₂	900	15 25 35 50	31,1 29,4 29,4 30,0	0,3 0,3 0,3 0,8	7,80* 2,20* 2,20* 4,30*	Образцы выдер- жали 50 циклов без признаков разрушения, F50
77:23:3 CaCl ₂	800	15 25 35 50	42,7 41,5 41,4 41,4	0,8 0,86 0,9 1,2	6,10 8,60 8,90 8,90	Образцы выдер- жали 50 циклов без признаков разрушения, F50
58:42:5 CaCl ₂	900	15 25 35 50	38,6 35,2 33,8 32,1	1,2 1,2 1,3 1,5	8,4* 1,12 5,06 9,83	Образцы выдер- жали 50 циклов без признаков разрушения, F50

1	2	3	4	5	6	7
58:42:5 CaCl ₂	1000	15 25 35 50	44,7 45,2 40,6 -	0,8 1,5 6,3 12,6	1,13* 2,28* 8,40 -	На 42-м цикле, F35
58:42:1 CaCl ₂	900	15 25 35	30,5 28,7 23,1	2,4 2,8 7,3	4,40 10,50 28,10	На 28-м цикле, F25

Примечание. * - прирост прочности на указанную величину.

Таблица 3.10

Физико-механические свойства образцов до испытания

Состав шихты, мас.%			Температура обжига, °С	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, мас.%	Коэффициент размягчения
МК:ГЛ	Добавка						
	NaCl	CaCl ₂					
77:23	1	-	1000	1360	49,4	31,6	0,80
58:42	1	-	1000	1430	50,8	25,8	0,80
70:30	3	-	900	1260	32,4	27,8	0,91
70:30	5	-	800	1350	29,3	29,6	0,85
58:42	1	-	800	1370	49,7	26,5	1,03
58:42	3	-	800	1310	68,3	25,4	0,97
70:30	-	3	800	1260	46,2	24,2	0,94
70:30	-	3	900	1190	28,8	28,2	0,80
77:23	-	1	900	1240	32,1	30,0	1,13
77:23	-	1	800	1340	45,5	23,1	0,85
58:42	-	5	1000	1440	44,2	23,8	0,90
58:42	-	1	900	1220	35,6	27,7	1,14

Для ряда образцов, обожженных при относительно низких температурах, отмечается прирост прочности после испытаний на морозостойкость, что может быть связано с наличием в материале кристаллических фаз, способных к гидратационному твердению и компенсирующих деструктивное воздействие льда. Аналогичный эффект повышения механической прочности изделий из природно-

го сырья после испытаний на морозостойкость отмечен в работе А.С. Беркмана и И.Г. Мельниковой [87].

3.1.4. Особенности формирования фазового состава, поровой структуры и свойств керамического черепка на основе микрокремнезема и глиежей

Среди образцов, термообработанных в диапазоне температур 800...1000 °С, максимальной прочностью обладал материал, обожженный при 800 °С, что послужило предпосылкой для изучения возможности дальнейшего снижения температуры обжига.

С этой целью в работе исследовалась взаимосвязь фазового состава и свойств образцов из композиций ГЛ+МК и ГЛ+МК+добавка, термообработанных при температурах 100...1050 °С с интервалом в 50 °С.

Соотношение компонентов в образцах соответствовало смеси рационального состава – 70% МК, 30% ГЛ [91, 93]. Расход добавки хлористой соли – 3 мас.% сверх 100% основной шихты. Из предварительно гранулированной шихты методом полусухого прессования (удельное давление 30 МПа) формовались образцы-цилиндры, которые после сушки подвергались термообработке и соответствующим испытаниям (табл. 3.11, 3.12).

Для получения наиболее полного представления о фазовых превращениях, протекающих при термической обработке материала, использованы методы рентгенофазового и дифференциально-термического анализов.

При рентгенофазовом анализе (РФА) количественные изменения фаз анализировались по выбранным аналитическим линиям шести обнаруженных фаз, а именно: кварца (0,334 нм); волластонита (0,297 нм); полевых шпатов (0,320 нм); кристобалита (0,248 нм); гематита (0,269 нм) и кальцита (0,302 нм).

Сравнительный анализ зависимостей физико-механических показателей от температуры термообработки показал, что средняя плотность и водопоглощение образцов с добавками хлористых солей ниже, чем в бездобавочном варианте. Ввод добавок обеспечивает резкий прирост прочности в диапазоне температур 500...750 °С. Так, прочность образцов с добавкой соли, обожженных при 750 °С, превышает аналогичный показатель без добавки почти в 8 раз. Кроме того, коэффициент размягчения для материала

с добавкой хлоридов натрия или кальция выше, чем без добавки. Общая усадка для образцов как без добавки, так и с добавкой хлористой соли не превышает 0,5 и 2,5 % соответственно.

По результатам РФА установлено, что появление низкотемпературной β -формы CS (волластонита) для состава с добавкой NaCl (рис. 3.15) или CaCl₂ (рис. 3.16) зафиксировано при температурах 600 и 650 °С соответственно. При этом прочность материала составляет для композиции с добавкой NaCl – 53 МПа, с добавкой CaCl₂ – 66 МПа (рис. 3.11). Коэффициент размягчения в обоих случаях близок к 1,0. Резкий рост кристобалита отмечен при 750 °С, что обуславливает увеличение прочности материала до 77...81 МПа. Однако при этом коэффициент размягчения снижается до 0,63...0,65.

В образцах из двухкомпонентной шихты (рис. 3.14) волластонит не обнаружен. Это позволяет сделать вывод о том, что ввод добавок хлористых солей приводит к появлению β -формы CS. Присутствие последней, очевидно, способствует повышению закристаллизованности черепка и увеличению прочности керамического материала.

Таблица 3.11

Физико-механические характеристики образцов состава (МК + ГЛ)

Температура термообработки, °С	Средняя плотность образцов, кг/м ³			Прочность образцов при сжатии, МПа			Водопоглощение, мас. %		Коэффициент размягчения	Усадка, %			К.К.К x 10 ⁻² , МПа/(кг/м ³)
	сырца	сухих	обоженных	сухих	влажных	после вакуума	в течение 48 ч.	при вакууме		воздушная	огневая	общая	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
100	1624	1453	-	9,1	3,6	3,8	27,4	27,7	0,39	-0,07	-	-	0,63
150	1622	1449	1433	9,2	3,8	3,8	28,9	29,0	0,41	-0,09	0,01	-0,08	0,64
200	1638	1454	1453	9,7	5,5	5,0	27,2	27,2	0,57	0,00	0,03	0,03	0,67
250	1615	1433	1422	10,4	4,3	4,4	28,4	28,4	0,41	0,00	-0,01	-0,01	0,73
300	1657	1463	1457	9,4	5,3	5,9	27,2	27,2	0,56	-0,02	-0,02	-0,04	0,64
350	1630	1448	1438	8,7	5,1	5,3	27,2	27,2	0,59	-0,16	-0,11	-0,27	0,61
400	1570	1434	1419	8,2	3,6	3,5	27,4	27,5	0,43	-0,67	0,09	-0,58	0,58
450	1577	1419	1381	8,6	5,7	6,0	30,3	30,4	0,67	0,15	-0,20	-0,05	0,62
500	1620	1443	1403	8,6	6,0	6,0	30,0	30,1	0,70	0,52	-0,21	0,31	0,61
550	1607	1436	1359	9,4	6,8	7,4	31,8	31,9	0,73	0,16	-0,26	-0,10	0,69
600	1597	1449	1335	11,3	7,2	8,7	30,5	30,6	0,64	0,10	-0,05	0,05	0,83
650	1607	1431	1360	11,9	8,0	7,3	31,3	31,4	0,67	-0,32	+0,13	-0,19	0,88
700	1597	1427	1331	15,1	12,5	12,4	32,9	32,9	0,83	-0,14	-0,11	-0,25	1,14
750	1602	1441	1363	11,6	12,2	14,4	30,9	30,9	1,05	0,12	0,08	0,20	0,85

Окончание табл. 3.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
800	1625	1449	1347	25,0	17,3	17,0	31,9	31,9	0,69	0,31	0,16	0,47	1,86
850	1618	1447	1387	25,1	25,8	26,3	29,5	29,6	1,03	0,11	0,05	0,16	1,81
900	1627	1444	1369	43,6	38,1	37,8	28,3	28,3	0,87	0,15	0,16	0,31	3,19
950	1626	1447	1379	43,5	33,4	33,4	29,7	29,8	0,77	-0,31	0,31	0,00	3,16
1000	1628	1438	1364	34,8	30,1	29,9	23,6	23,6	0,86	-0,38	0,84	0,46	2,55
1050	1629	1447	1367	39,3	33,8	32,4	18,4	18,5	0,86	-1,14	1,07	0,07	2,88

Таблица 3.12

Физико-механические характеристики образцов с добавкой хлористой соли

Температура термообработки, °C	Средняя плотность образцов, кг/м ³			Прочность образцов при сжатии, МПа			Водопоглощение образцов, мас. %		Коэффициент размягчения	Усадка, %			К.К.К. x 10 ⁻² , МПа/(кг/м ³)
	сырца	сухих	обожженных	сухих	влажных	после вакуума	в течение 48 ч.	при вакууме		воздушная	огневая	общая	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
100	<u>1546</u> 1562	<u>1401</u> 1395	—	<u>21,5</u> 13,2	<u>9,3</u> 4,6	<u>10,1</u> 4,3	<u>21,5</u> 24,7	<u>22,3</u> 23,8	<u>0,43</u> 0,35	<u>0,33</u> 0,37	—	—	<u>1,54</u> 0,95
150	<u>1517</u> 1536	<u>1377</u> 1406	<u>1374</u> 1401	<u>19,4</u> 22,1	<u>9,7</u> 5,2	<u>9,2</u> 4,3	<u>21,3</u> 24,8	<u>21,4</u> 25,1	<u>0,50</u> 0,24	<u>0,16</u> 1,18	<u>0,00</u> 0,16	<u>0,16</u> 1,34	<u>1,40</u> 1,58
200	<u>1508</u> 1515	<u>1366</u> 1385	<u>1357</u> 1376	<u>25,8</u> 25,6	<u>10,10</u> 5,60	<u>9,60</u> 4,50	<u>21,2</u> 25,0	<u>21,6</u> 25,2	<u>0,39</u> 0,22	<u>0,00</u> 1,50	<u>-0,06</u> -0,22	<u>-0,06</u> 1,28	<u>1,90</u> 1,86

Продолжение табл. 3.12

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
250	<u>1578</u>	<u>1392</u>	<u>1383</u>	<u>21,2</u>	<u>12,7</u>	<u>10,9</u>	<u>22,9</u>	<u>22,9</u>	<u>0,60</u>	<u>-0,45</u>	<u>0,00</u>	<u>-0,45</u>	<u>1,53</u>
	1523	1401	1380	13,7	6,5	4,8	24,6	24,8	0,47	0,60	0,06	0,66	0,99
300	<u>1548</u>	<u>1378</u>	<u>1365</u>	<u>25,5</u>	<u>12,4</u>	<u>12,6</u>	<u>25,9</u>	<u>26,0</u>	<u>0,48</u>	<u>0,16</u>	<u>0,00</u>	<u>0,16</u>	<u>1,87</u>
	1548	1386	1383	23,8	5,1	3,9	25,2	25,3	0,21	0,86	0,07	0,93	1,72
350	<u>1562</u>	<u>1398</u>	<u>1365</u>	<u>18,5</u>	<u>15,0</u>	<u>13,6</u>	<u>24,8</u>	<u>24,9</u>	<u>0,81</u>	<u>0,39</u>	<u>0,00</u>	<u>0,39</u>	<u>1,35</u>
	1565	1424	1381	21,7	10,1	9,7	27,1	27,2	0,46	2,48	0,00	2,48	1,57
400	<u>1546</u>	<u>1378</u>	<u>1359</u>	<u>22,4</u>	<u>12,5</u>	<u>12,8</u>	<u>25,7</u>	<u>25,9</u>	<u>0,56</u>	<u>0,75</u>	<u>0,00</u>	<u>0,75</u>	<u>1,65</u>
	1512	1385	1366	25,3	11,6	12,6	27,3	27,6	0,46	0,95	0,00	0,95	1,85
450	<u>1578</u>	<u>1401</u>	<u>1395</u>	<u>19,4</u>	<u>10,3</u>	<u>10,8</u>	<u>22,1</u>	<u>22,1</u>	<u>0,53</u>	<u>0,68</u>	<u>0,00</u>	<u>0,68</u>	<u>1,39</u>
	1564	1403	1396	20,4	5,3	3,30	24,1	25,3	0,26	0,50	0,00	0,50	1,46
500	<u>1538</u>	<u>1388</u>	<u>1337</u>	<u>25,0</u>	<u>21,3</u>	<u>19,4</u>	<u>25,3</u>	<u>25,8</u>	<u>0,85</u>	<u>1,49</u>	<u>0,00</u>	<u>1,49</u>	<u>1,87</u>
	1494	1369	1325	48,6	35,6	18,9	27,0	27,5	0,73	-0,07	0,11	0,04	3,69
550	<u>1573</u>	<u>1404</u>	<u>1334</u>	<u>45,3</u>	<u>55,3</u>	<u>55,8</u>	<u>28,1</u>	<u>28,1</u>	<u>1,22</u>	<u>-0,49</u>	<u>0,00</u>	<u>-0,49</u>	<u>3,39</u>
	1517	1396	1334	55,1	60,1	64,7	28,7	29,2	1,09	2,38	0,11	2,49	4,13
600	<u>1557</u>	<u>1387</u>	<u>1349</u>	<u>53,2</u>	<u>52,3</u>	<u>36,6</u>	<u>26,4</u>	<u>27,6</u>	<u>0,98</u>	<u>0,22</u>	<u>0,11</u>	<u>0,33</u>	<u>3,94</u>
	1515	1416	1346	51,2	50,6	50,6	27,0	27,3	0,99	1,43	0,30	1,73	3,80
650	<u>1519</u>	<u>1381</u>	<u>1326</u>	<u>69,1</u>	<u>63,5</u>	<u>61,8</u>	<u>24,7</u>	<u>25,1</u>	<u>0,92</u>	<u>0,23</u>	<u>0,27</u>	<u>0,50</u>	<u>5,21</u>
	1508	1371	1315	66,4	68,8	60,1	28,3	30,1	1,04	0,98	0,03	1,01	5,05
700	<u>1518</u>	<u>1383</u>	<u>1309</u>	<u>58,4</u>	<u>52,2</u>	<u>49,1</u>	<u>25,5</u>	<u>26,1</u>	<u>0,89</u>	<u>0,00</u>	<u>0,11</u>	<u>0,11</u>	<u>4,46</u>
	1536	1389	1271	65,4	77,7	52,7	28,1	28,7	1,18	0,67	0,06	0,73	5,15
750	<u>1505</u>	<u>1363</u>	<u>1304</u>	<u>76,9</u>	<u>48,3</u>	<u>44,2</u>	<u>28,7</u>	<u>30,7</u>	<u>0,63</u>	<u>0,11</u>	<u>-0,06</u>	<u>0,05</u>	<u>5,89</u>
	1491	1366	1293	80,9	56,2	50,8	28,3	29,2	0,69	0,11	0,11	0,22	6,26

Окончание табл. 3.12

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
800	<u>1555</u>	<u>1390</u>	<u>1309</u>	<u>62,4</u>	<u>47,9</u>	<u>50,6</u>	<u>27,3</u>	<u>27,6</u>	<u>0,77</u>	<u>0,46</u>	<u>0,00</u>	<u>0,46</u>	<u>4,77</u>
	1530	1358	1272	52,5	37,2	51,5	29,4	30,5	0,71	0,45	0,20	0,65	4,13
850	<u>1503</u>	<u>1370</u>	<u>1290</u>	<u>46,4</u>	<u>41,6</u>	<u>52,4</u>	<u>27,4</u>	<u>27,7</u>	<u>0,89</u>	<u>-0,30</u>	<u>0,27</u>	<u>-0,03</u>	<u>3,60</u>
	1546	1413	1319	28,4	27,5	32,4	27,5	28,3	0,97	0,11	-0,06	0,05	2,15
900	<u>1588</u>	<u>1377</u>	<u>1284</u>	<u>56,2</u>	<u>38,8</u>	<u>55,7</u>	<u>27,7</u>	<u>27,8</u>	<u>0,69</u>	<u>-0,45</u>	<u>0,06</u>	<u>-0,39</u>	<u>4,38</u>
	1528	1397	1313	42,1	38,2	37,2	30,0	30,3	0,91	2,06	0,06	2,12	3,21
950	<u>1562</u>	<u>1371</u>	<u>1283</u>	<u>56,0</u>	<u>51,6</u>	<u>52,6</u>	<u>28,2</u>	<u>28,5</u>	<u>0,92</u>	<u>0,05</u>	<u>0,06</u>	<u>0,11</u>	<u>4,36</u>
	1539	1384	1289	32,1	35,2	32,6	30,9	31,2	1,09	0,00	0,26	0,26	2,49
1000	<u>1567</u>	<u>1364</u>	<u>1290</u>	<u>50,8</u>	<u>44,7</u>	<u>50,0</u>	<u>28,5</u>	<u>28,9</u>	<u>0,88</u>	<u>-0,11</u>	<u>0,06</u>	<u>-0,05</u>	<u>3,94</u>
	1542	1405	1321	37,8	35,3	45,2	29,9	30,2	0,93	2,20	0,06	2,26	2,86
1050	<u>1537</u>	<u>1369</u>	<u>1270</u>	<u>59,4</u>	<u>67,4</u>	<u>50,8</u>	<u>28,4</u>	<u>29,3</u>	<u>1,13</u>	<u>-0,12</u>	<u>0,06</u>	<u>-0,06</u>	<u>4,68</u>
	1523	1385	1281	34,2	48,8	33,8	30,6	30,7	1,43	0,11	0,06	0,17	2,67

Примечание. Над чертой данные для образцов с NaCl; под чертой – для образцов с CaCl₂.

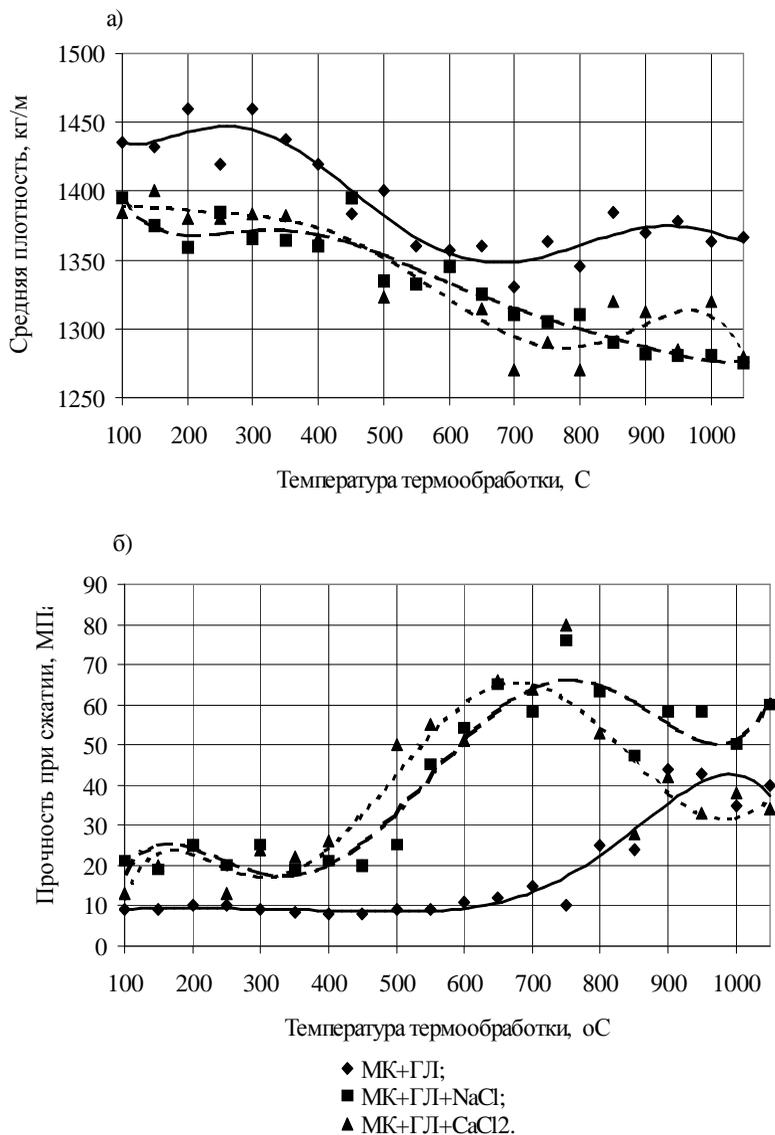


Рис. 3.11. Зависимость средней плотности (а) и прочности при сжатии (б) образцов от температуры термообработки

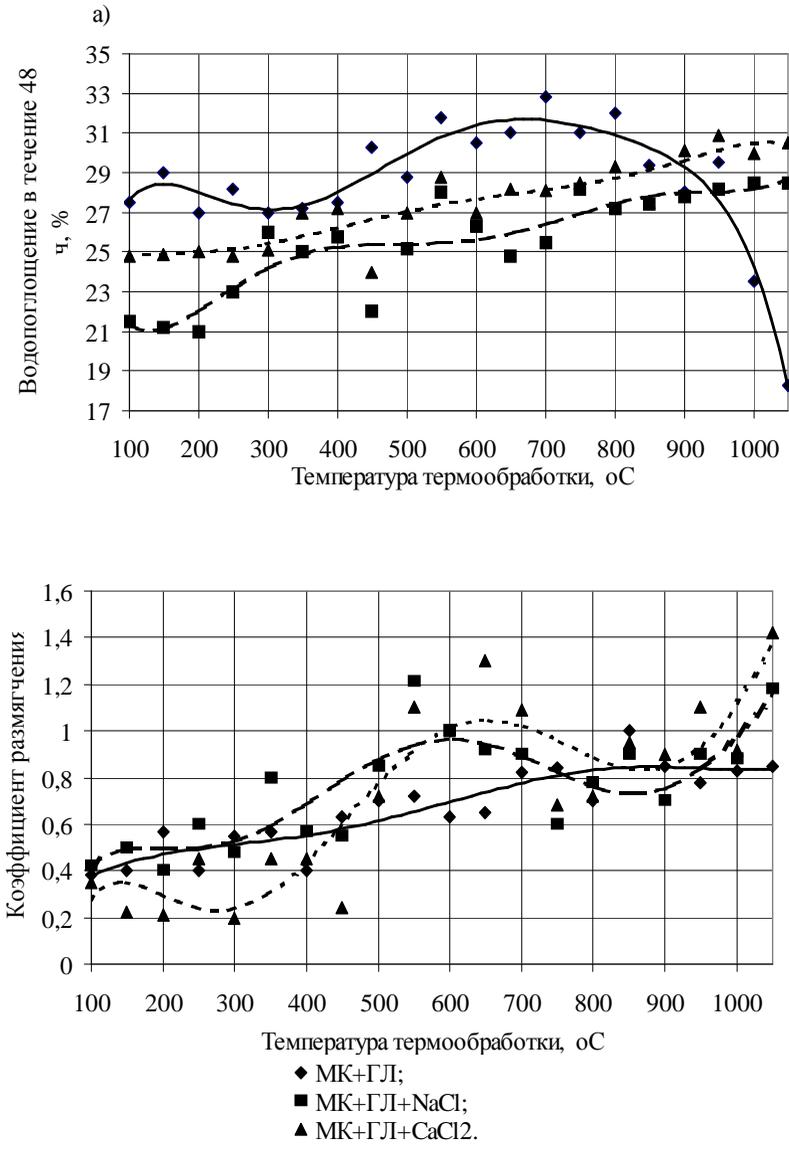


Рис. 3.12. Зависимость водопоглощения (а) и коэффициента размягчения (б) образцов от температуры термообработки

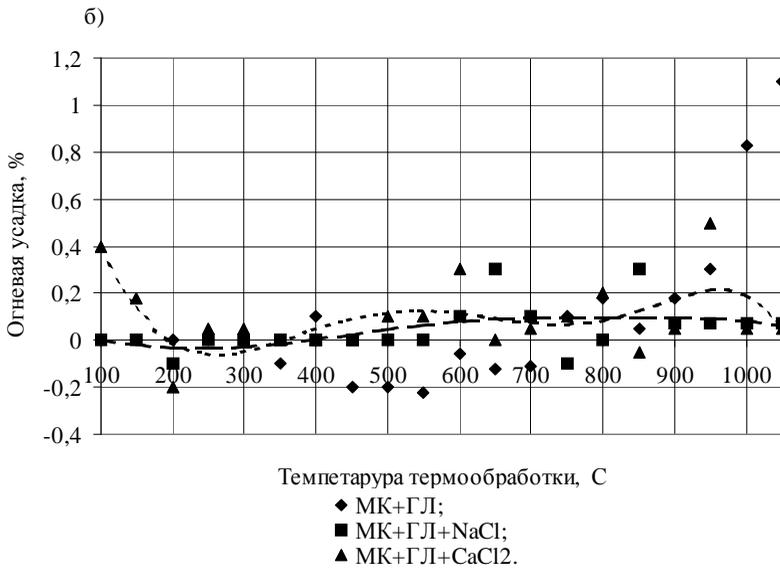
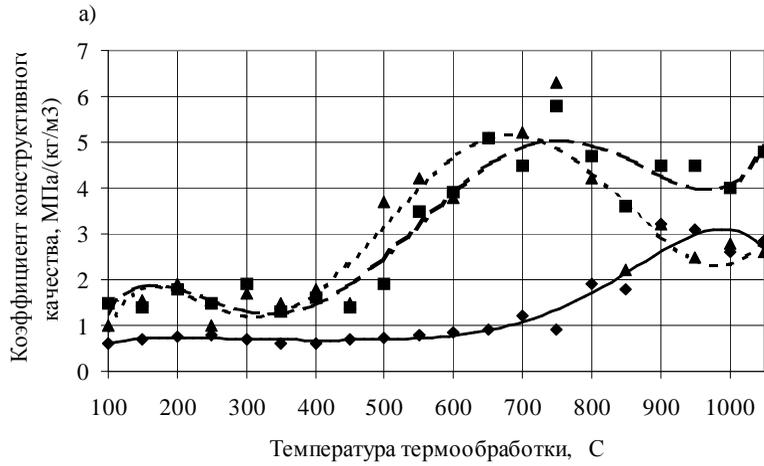


Рис. 3.13. Зависимость коэффициента конструктивного качества (а) и огневой усадки (б) образцов от температуры термообработки

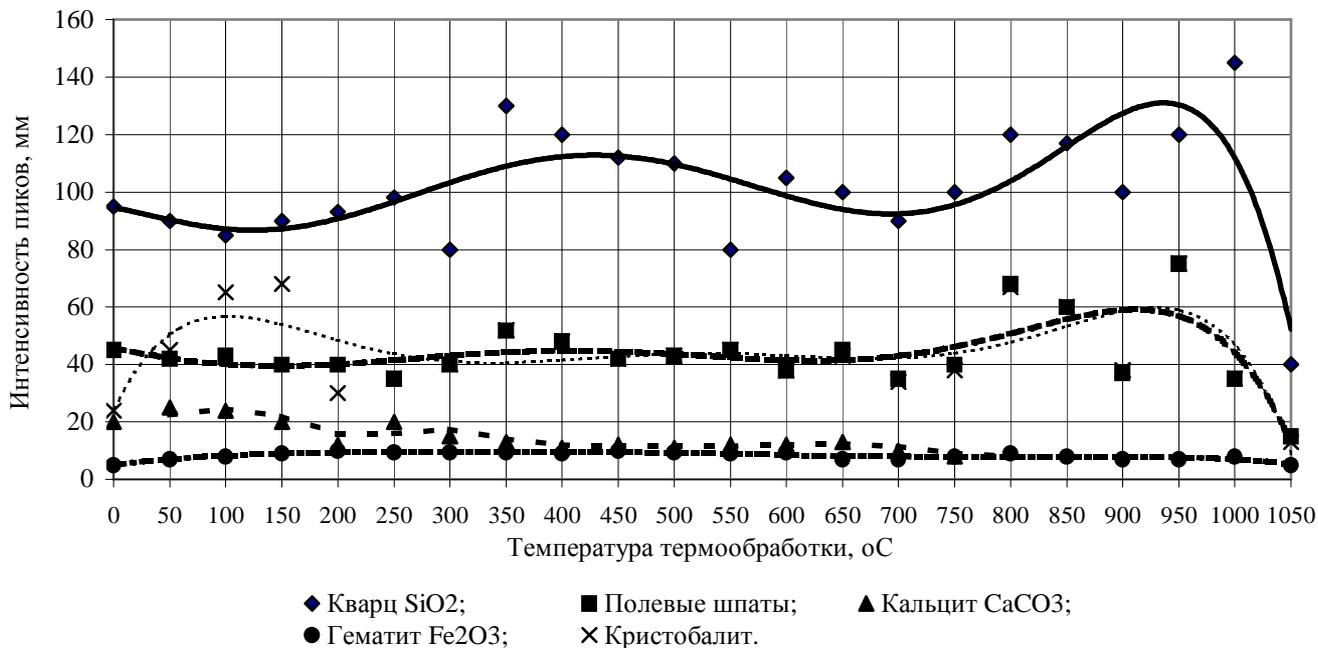


Рис. 3.14. Интенсивность аналитических пиков минералов при различных температурах термообработки для состава МК+ГЛ

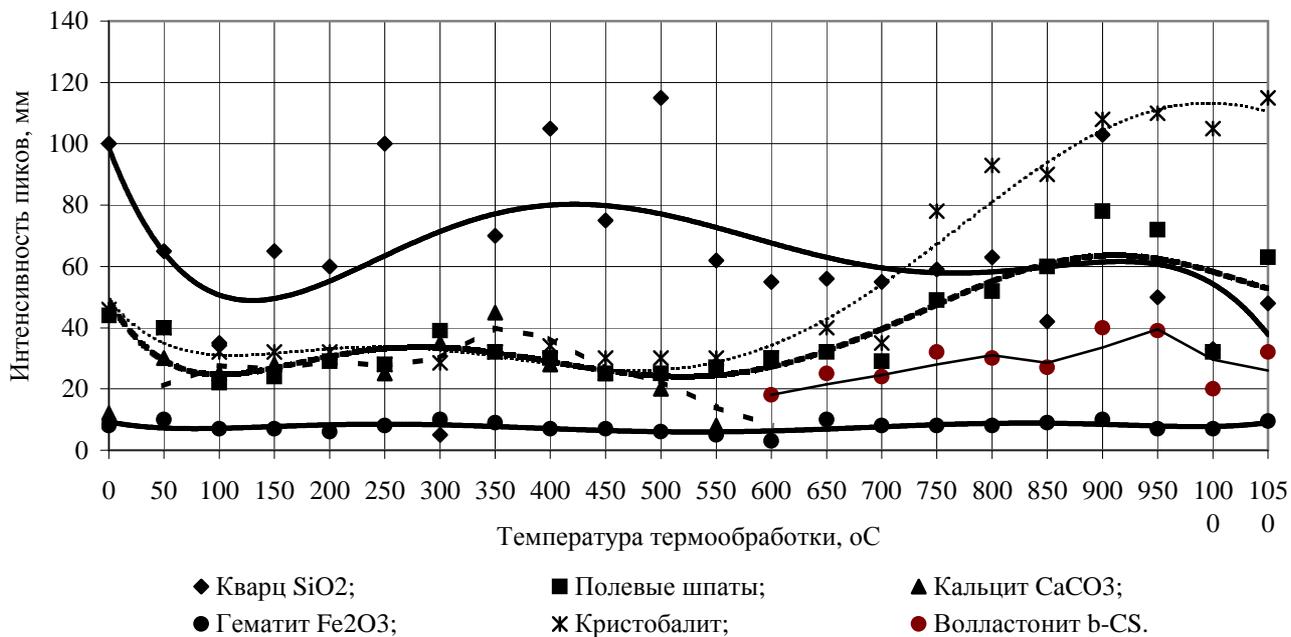


Рис. 3.15. Интенсивность аналитических пиков минералов при различных температурах термообработки для состава МК+ГЛ+NaCl

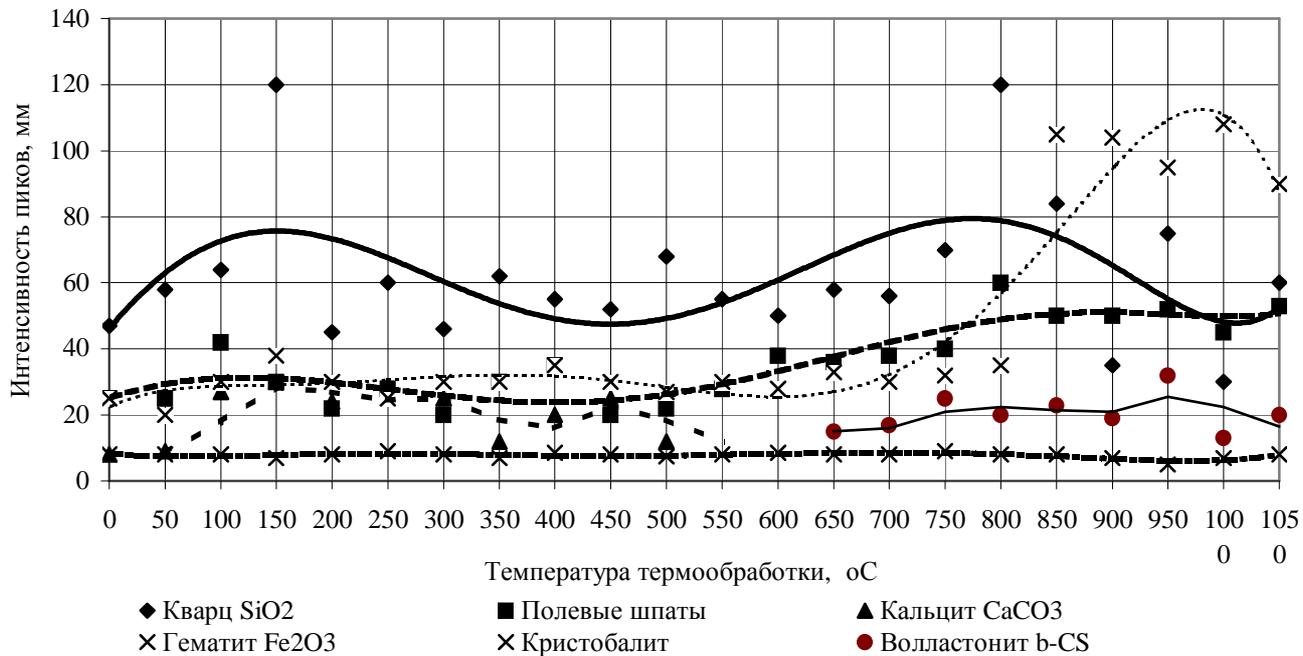


Рис. 3.16. Интенсивность аналитических пиков минералов при различных температурах термообработки для состава МК+ГЛ+CaCl₂

Следует отметить, что в диапазоне температур обжига от 500 до 700 °С в материале с добавкой хлористой соли уже фиксируется большинство фаз, сохраняющихся при более высоких температурах. Очевидно, что эффект ускорения минералообразования в относительно низкотемпературной зоне (500...700 °С) связан с присутствием парогазовой фазы, образующейся при дегидратации гидросиликатов при температурах 480...520 °С (рис. 3.17). Наличие в массах хлористых солей приводит к ранней диссоциации карбоната кальция и создает условия для синтеза волластонита.

Таким образом, использование хлористых солей в составе экспериментальных шихт существенно влияет на характер фазовых превращений при нагревании. В частности, синтез таких кристаллических фаз, как волластонит, кристобалит, полевые шпаты происходит при более низких температурах, а именно 500...700 °С.

Комплексный анализ полученных данных позволил выделить 4 основных этапа в формировании структуры материала с добавкой хлористой соли.

Период до 400 °С является предкристаллизационным. В этом температурном интервале происходит удаление свободной адсорбированной воды и выгорание легколетучей органической составляющей МК. На рентгенограммах образцов сохраняется область гало, указывающая на аморфизированность вещества. Перестройка структуры приводит к снижению средней плотности (рис. 3.11), росту водопоглощения (рис. 3.12). Коэффициент размягчения образцов не превышает 0,6. Для предкристаллизационного периода характерно плавное изменение свойств, малозначимое в численном выражении.

Последующий нагрев от 400 °С до 700 °С – период кристаллизации. Для него характерно скачкообразное повышение прочности при сжатии и коэффициента размягчения на фоне падения средней плотности и неуклонного роста показателя водопоглощения. Выше 500 °С материал приобретает водостойкость. Усадка при термообработке (рис. 3.13) весьма мала (до 0,27%), что позволяет предположить твердофазовый характер взаимодействия ингредиентов смеси.

Период от 700 до 900 °С – период деструктивной кристаллизации, сопровождаемый резким падением прочности как в сухом, так и во влажном состоянии.

Период от 900 до 1050 °С – период дополнительной кристаллизации, в котором возрастают значения прочности и коэффициента размягчения. Последний при 1050 °С превышает 1, т.е. черепок приобретает способность к упрочнению во влажных условиях. Средняя плотность и водопоглощение в этот период мало меняются. Для состава с добавкой хлорида кальция отмечен небольшой рост огневой усадки и уплотнение черепка. Очевидно, механизм структурообразования связан с накоплением расплава и твердожидкостным спеканием.

Для бездобавочного варианта предкристаллизационный период продолжается от начала нагрева до 700 °С, после чего начинается кристаллизационный этап (700...1000 °С). Водостойкость материал приобретает при нагреве свыше 700 °С и сохраняет неизменной до 1050 °С. Кристаллизационный период сопровождается снижением водопоглощения и резким ростом огневой усадки.

Средняя плотность образцов уменьшается в предкристаллизационный период, на кристаллизационном этапе она меняется мало (рис. 3.11).

Таким образом, ввод добавки хлористой соли смещает интенсивное структурообразование в область пониженных температур и твердофазового спекания. Максимальный коэффициент конструктивного качества черепка достигается при температуре на 300...350 °С ниже, чем в бездобавочном варианте (рис. 3.13).

Исследование особенностей формирования поровой структуры проводилось в Институте катализа СО РАН методом ртутно-вакуумной порометрии на ртутном порометре «Micrometries» (США) с рабочим давлением до 9000 атм. Результаты приведены в виде интегральных и дифференциальных кривых.

Метод низкотемпературной адсорбции азота позволил определить истинные значения удельных поверхностей пор образцов по мере нагревания (табл. 3.13) и сопоставить закономерности их изменения с характером кривых пористости.

Выявлено, что для материалов с добавками хлористой соли в предкристаллизационный период (до 400 °С) происходит незначительное увеличение удельной поверхности, обусловленное удалением адсорбционной воды и выгоранием органических примесей, что подтверждается дериватографическим анализом.

На кристаллизационном этапе (от 400 до 650...700 °С) для этих составов отмечается резкое снижение удельной поверхности за

счет протекания реакций в твердой фазе и контактного спекания частиц. По данным РФА при этом отмечается появление новой кристаллической фазы – волластонита (при 600 °С для материала с добавкой NaCl и при 650 °С – для CaCl₂), что приводит к заметному повышению прочности.

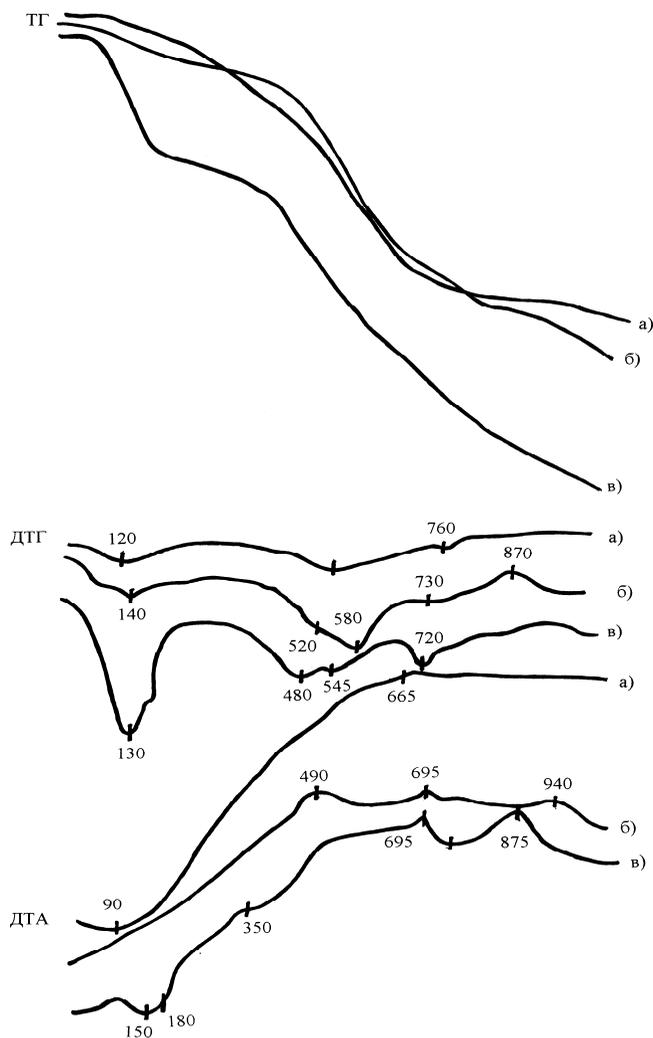


Рис. 3.17. Дериватограммы составов:
а – МК+ГЛ; б – МК+ГЛ+NaCl; в – МК+ГЛ+CaCl₂

Таблица 3.13

Удельная поверхность и суммарный объем пор

Температура термообработки, °С	Удельная поверхность, м ² /г			Суммарный объем пор, мл/г		
	без добавки	CaCl ₂	NaCl	без добавки	CaCl ₂	NaCl
100	15,0	13,0	17,0	0,285	0,240	0,272
300	19,0	15,0	17,0	0,301	0,287	0,304
400	20,0	15,0	18,0	0,342	0,309	0,278
500	18,0	14,0	17,0	0,317	0,342	0,292
550	16,0	11,0	17,0	0,366	0,394	0,321
600	17,0	8,1	15,0	0,364	0,390	0,305
650	16,0	6,4	11,2	0,341	0,324	0,321
700	17,0	7,1	7,3	0,349	0,363	0,385
750	17,0	18,0	14,0	0,347	0,360	0,346
800	19,0	7,2	8,4	0,372	0,405	0,349
850	15,0	6,9	4,5	0,371	0,391	0,320
900	11,0	9,6	2,5	0,376	0,385	0,334
950	21,0	4,3	2,9	0,361	0,409	0,323
1000	6,4	3,7	4,1	0,320	0,368	0,334

Увеличение удельной поверхности при температуре 750 °С обусловлено модификационными превращениями кварца в кристобалит, что способствует разрыхлению микроструктуры. При этом, несмотря на дальнейший прирост прочности, отмечено снижение коэффициента размягчения. Для состава из двухкомпонентной шихты аналогичное скачкообразное увеличение удельной поверхности проявляется при температуре 950 °С.

Повышение температуры термообработки образцов с добавками хлористых солей до 1000 °С приводит к уменьшению удельной поверхности, что обусловлено накоплением жидкой фазы и укрупнением пор.

Исследование процессов формирования структуры показывает, что её характер при одинаковых режимах термообработки существенно зависит от присутствия хлористых солей.

Количественные зависимости формирования пористости образцов на основе микрокремнезема и глиежей приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Распределение пор по размерам

Темпера- тура нагрева, °С	Распределение пор по размерам, мкм, и их объем, %									
	Макропоры	Переходные поры					Микропоры			
	$(3000-1000) \cdot 10^{-4}$	$(1000-100) \cdot 10^{-4}$	$(100-50) \cdot 10^{-4}$	$(50-25) \cdot 10^{-4}$	$(25-1) \cdot 10^{-4}$	$(1-3) \cdot 10^{-4}$	$(3 \cdot 10^{-4}) -$ $(1,5 \cdot 10^{-5})$	$(1,5-0,5) \cdot 10^{-5}$	$(0,5-0,15) \cdot 10^{-5}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
100	а	0,24	-	0,29	-	4,43	24,39	38,04	15,77	16,83
	б	0,51	-	-	-	0,72	28,90	42,45	13,45	13,96
	в	0,42	-	-	-	3,88	34,25	44,49	16,95	-
300	а	0,47	-	-	1,24	3,43	32,96	44,08	-	17,81
	б	0,22	-	-	-	-	36,60	29,37	16,51	17,30
	в	0,14	-	-	-	1,01	27,46	50,75	-	20,63
400	а	0,56	-	-	1,16	5,83	34,10	27,52	15,03	15,82
	б	0,27	-	-	-	-	19,47	43,67	17,86	18,73
	в	1,09	-	-	1,39	2,85	42,28	33,68	-	18,72
500	а	0,41	-	0,52	-	4,18	37,18	41,36	-	16,35
	б	0,26	-	-	-	1,03	34,47	45,51	18,74	-
	в	0,52	-	0,89	2,62	4,14	26,54	46,72	-	17,91
550	а	1,33	0,92	-	4,24	3,72	28,50	34,77	13,09	13,42
	б	0,33	-	-	0,81	-	36,86	44,58	-	17,43
	в	0,56	0,66	-	5,88	11,42	45,75	17,21	-	18,52
600	а	0,60	-	0,99	-	2,62	37,92	26,96	15,18	15,73
	б	0,60	-	-	-	1,65	34,41	40,42	-	22,92
	в	1,40	-	1,18	9,00	12,74	63,22	-	-	12,45

Окончание табл. 3.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
650	а	0,53	-	0,74	1,6	6,28	38,92	24,53	13,41	13,99
	б	0,46	-	-	1,84	-	49,23	-	23,81	24,65
	в	0,43	-	-	0,69	7,26	77,52	-	-	14,09
700	а	0,85	-	1,07	1,83	2,81	51,09	27,46	14,88	-
	б	0,58	-	1,01	2,56	4,34	39,87	33,08	-	18,56
	в	0,10	-	1,18	4,82	16,86	60,54	-	-	16,5
750	а	0,72	-	0,98	-	2,85	45,65	31,83	17,96	-
	б	0,56	-	0,75	-	1,77	64,98	-	15,76	16,17
	в	0,59	-	0,71	3,86	7,54	57,79	14,42	-	15,09
800	а	0,68	-	1,08	2,95	5,49	48,95	19,77	21,08	-
	б	0,49	-	0,64	-	5,92	59,37	16,5	-	17,08
	в	0,41	-	0,91	6,66	15,72	62,61	-	-	13,69
850	а	0,57	-	-	1,47	3,14	45,25	31,94	-	17,63
	б	0,86	-	1,72	3,31	74,46	-	-	-	19,64
	в	0,66	0,87	2,31	7,38	19,74	52,95	-	-	16,11
900	а	0,66	0,79	1,79	4,88	8,75	32,22	37,21	-	13,78
	б	0,73	-	-	5,77	58,97	-	16,99	-	17,52
	в	0,65	-	1,18	2,76	17,77	46,69	15,99	-	15,62
950	а	0,62	0,35	-	4,06	8,92	41,17	28,93	-	15,95
	б	0,44	-	1,04	6,22	57,54	16,99	-	-	17,77
	в	0,70	1,05	2,34	3,89	21,66	54,45	-	-	15,93
1000	а	1,39	3,94	6,54	-	8,42	60,33	19,38	-	-
	б	0,56	-	-	2,01	43,74	35,01	-	-	18,68
	в	1,24	1,24	5,96	4,59	13,58	45,09	13,96	-	14,33

Примечание. а - без добавки; б – с добавкой NaCl; в – с добавкой CaCl₂.

Размеры пор, согласно классификации М.М. Дубинина, сгруппированы в три группы: макропоры (с эквивалентным радиусом более 0,2 мкм), переходные поры (от $1,5 \times 10^{-4}$... 0,2 мкм), микропоры ($0,5 \times 10^{-5}$... $1,4 \times 10^{-5}$ мкм) [87].

Для образцов, термообработанных в интервале температур от 100 до 550 °С, характерно преобладание микропор при значительном содержании переходных пор. Суммарная пористость образцов без добавки в этот период увеличивается с 0,285 до 0,366 мл/г, с добавкой CaCl₂ – с 0,24 до 0,394 мл/г (табл. 3.14).

При температуре 650 °С для образцов с добавками хлористых солей отмечено снижение содержания макропор и переходных пор наряду с повышением микропор в структуре материала. Это в свою очередь согласуется с результатами испытаний образцов на морозостойкость. Так, для состава с добавкой NaCl морозостойкость составила 50 циклов, а для CaCl₂ – 120 циклов.

Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности низкотемпературной (650 °С) технологии производства керамического материала с добавкой хлористой соли. Испытание на капиллярный подсос показало отсутствие высолов на материале с предлагаемыми добавками.

Образцы из двухкомпонентной шихты, обожженные при температуре 650 °С, испытаниям на морозостойкость не подвергались ввиду низких физико-механических показателей. Двухкомпонентный материал, обожженный при 900 °С, имеет морозостойкость 15 циклов, что отвечает требованиям, предъявляемым к рядовым стеновым изделиям. Меньшая морозостойкость, очевидно, объясняется отсутствием волластонита в фазовом составе черепка и малой закристаллизованностью материала.

Примечательно, что синтез волластонита из трепела (с добавкой мела) возможен при температуре 950 °С и выше [126], а для смеси «МК + ГЛ + хлористая соль» рефлекс волластонита появляются при 600...650 °С. Известно, что наличие волластонита в керамических массах позволяет получать продукцию высокого качества с малой усадкой и низким влажностным расширением.

Стабильно малая огневая усадка предлагаемых масс с добавкой хлористых солей (рис. 3.13) в кристаллизационный период – иллюстрация этому факту.

В сравнении с обжигом природного кремнистого сырья (диатомитов, опок) оптимальная температура обжига материала на ос-

нове предлагаемых смесей с добавкой хлористой соли снижена в два раза. Период кристаллизации кристобалита в диатомите и опоке – 1100...1250 °С [125]. Образование кристобалита в предлагаемых материалах происходит при более низких температурах (650...900 °С), но оно не является самоцелью, т. к. приводит к деструктивным процессам при избыточной кристобалитизации. Оптимальный набор физико-механических свойств достигается на ранней стадии кристаллизации (650 °С), когда лишь часть МК преобразована в кристобалит, черепок «армирован» волластонитом, а содержание макропор и переходных пор понижено.

Таким образом, формирование при обжиге новых минеральных фаз и развитая сбалансированная пористость обеспечивают высокие показатели физико-механических свойств готовых изделий на основе МК, ГЛ и хлористой соли.

Основные выводы

Сравнительный анализ физико-механических свойств материалов на основе (МК + ГЛ) и (МК + ГЛ + добавка) показал, что средняя плотность и водопоглощение образцов с добавками солей ниже, чем в бездобавочном варианте, а прочность при сжатии, коэффициент размягчения и коэффициент конструктивного качества выше.

Введение хлорида натрия или кальция в количестве 3 мас.% в смеси на основе МК и ГЛ снижает температуру разложения CaCO_3 до 500...550 °С, приводит к синтезу волластонита при низких температурах 600...650 °С, что в свою очередь способствует повышению прочности до 70 МПа.

Сравнительный анализ морозостойкости образцов, обожженных при температурах 650 и 900 °С с добавками солей, доказывает приемлемость низкотемпературного обжига изделий. Так, материал с добавкой NaCl или CaCl_2 , обожженный при 650 °С, имеет морозостойкость 50 и 120 циклов соответственно; при 900 °С этот показатель равен 35 и 50 циклам.

В совокупности, образование при низкотемпературном обжиге новых кристаллических фаз (в том числе волластонита) и развитая равномерная пористость (преимущественно микропоры и мельчайшие переходные поры) обеспечивают высокие показатели физико-механических свойств изделий.

3.2. Обжиговые материалы пониженной средней плотности на основе микрокремнезема и жидкого стекла

В разделе представлены результаты исследований, иллюстрирующие возможность изготовления материалов пониженной средней плотности на основе микрокремнезема и коллоидного раствора силикатов натрия по энергосберегающей технологии обжига в пневматолито-термических условиях.

Целью исследования являлся направленный поиск рецептур смесей и технологических параметров термообработки, обеспечивающих получение изделий с заданными ключевыми техническими характеристиками при минимальных энергозатратах и максимальной «отходоёмкости».

Нормативные значения термического сопротивления ограждений в отечественной строительной практике за последний пять лет увеличилась в 3,5 раза. Это, в свою очередь, требует разработки легковесных строительных материалов и изделий, а также способов их производства. В связи с этим важная роль в исследовании отводилась снижению средней плотности черепка для улучшения теплотехнических свойств материала.

В предыдущей главе обоснована возможность получения эффективных стеновых материалов низкотемпературного обжига на основе МК и ГЛ. Средняя плотность таких лицевого полнотелых изделий полусухого прессования, обожженных при температуре 650 °С, составляет 1330 кг/м³, что на 30% ниже аналогичного показателя для керамического кирпича из Анзевинского суглинка. Дальнейшее снижение средней плотности материала полусухого прессования из смеси МК и ГЛ возможно при формировании пустотелых изделий и вводе выгорающих добавок, что имеет свои технологические ограничения.

Более широкий диапазон варьирования параметра средней плотности черепка вероятен для композиции, включающей МК и ЖС. Кроме того, применение ЖС, полученного из того же МК [81], позволит повысить «отходоёмкость» материала и обеспечит полную замену природного сырья на техногенное.

В сопоставлении с материалами на основе «МК + ГЛ» [73] или «МК + высококальциевая зола-унос» [92] предлагаемая композиция имеет дополнительный резерв снижения средней плотности черепка за счет большего количества «даровой» топливной состав-

ляющей в шихте, термического разложения ЖС и продуктов его взаимодействия с МК, а также возможности перехода на пластическое формование изделий с большей пустотностью.

Создание пневмолито-термических условий термообработки материала в этом случае обеспечивается дегидратацией гидросиликатов натрия при одновременном обогащении смеси флюсующей составляющей. Такой комбинированный способ (флюс + парогазовая среда) способствует совмещению температурных областей внутреннего парогазовыделения и спекания черепка и хорошо зарекомендовал себя при получении строительной керамики из глинистого сырья [75].

3.2.1. Физико-механические характеристики материала полусухого прессования и пластического формования

Проведенные исследования [55, 111, 112] позволили установить основные закономерности изменения свойств материалов пластического и полусухого формования в зависимости от рецептуры шихт и технологических параметров изготовления. Различная степень поризации материала при этом достигалась варьированием состава шихт, методов формования и температуры термообработки.

По результатам предварительных исследований установлено, что минимальный расход ЖС для бездефектного формования образцов полусухого прессования составляет 23 мас.% (при удельном давлении 20 МПа).

Для стенового материала полусухого прессования пониженная средняя плотность материала обусловлена низкой насыпной плотностью МК, формирующей микропористость сырца, а также выгоранием органической составляющей шихты и дегидратацией жидкого стекла (рис. 3.18.) в процессе термообработки.

Изучение влияния модуля (n) ЖС и температуры термообработки на основные физико-механические свойства образцов показало, что уже при температуре 500 °С материал приобретает водостойкость (рис. 3.19).

Испытание термообработанного при 700 °С материала выявило наличие высолов на поверхности образцов, изготовленных с использованием ЖС n_2 . Материал с применением ЖС n_3 и n_4 высолов не имел. Таким образом, по экономическим и техническим со-

ображениям рационально использовать материал из смеси, включающей ЖС п3.

В интервале температур 50...850 °С средняя плотность и прочность при сжатии материала полусухого прессования практически не изменяется, что является положительной особенностью и свидетельствует о плавном переходе кристаллогидратных структур (при низких температурах) в кристаллические (при высоких температурах).

Очевидно, формирование развитой пористости на начальной стадии технологической обработки (прессовании и сушке) обуславливает сбалансированный переход из одной структуры в другую, так как резерв порового пространства позволяет претерпевать модификационные и фазовые превращения без деструктивных последствий.

Постепенная дегидратация ЖС в широком температурном интервале также способствует сбалансированности процессов структурообразования.

Переход на формование изделий из пластичных масс принят для дальнейшего снижения средней плотности материала. Пластичность смеси достигалась путем ввода дополнительного количества воды (27...33,5 мас.%). Удаление последней в процессе сушки приводит к дополнительной поризации изделий.

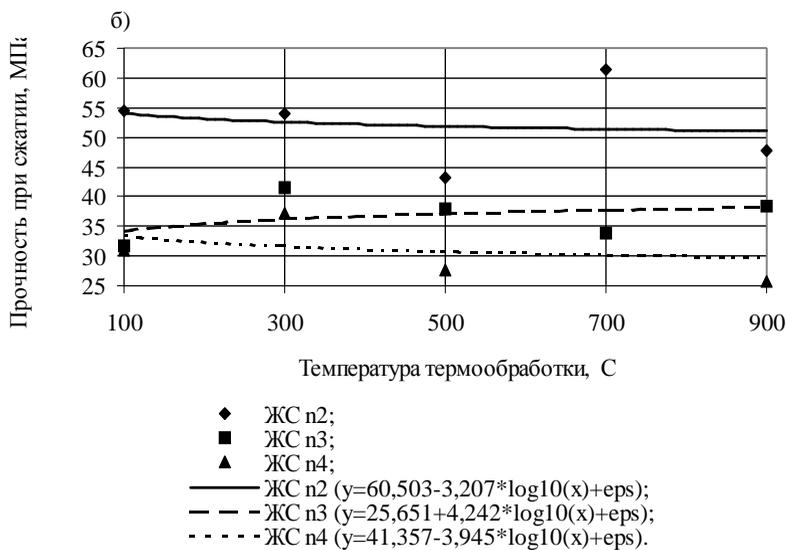
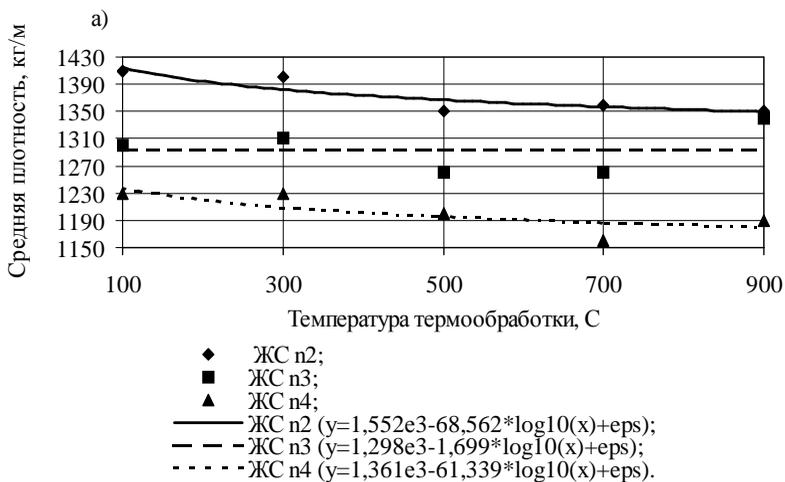


Рис. 3.18. Зависимость средней плотности (а); прочности при сжатии (б) от модуля ЖС и температуры термообработки образцов полусухого прессования из МК и ЖС

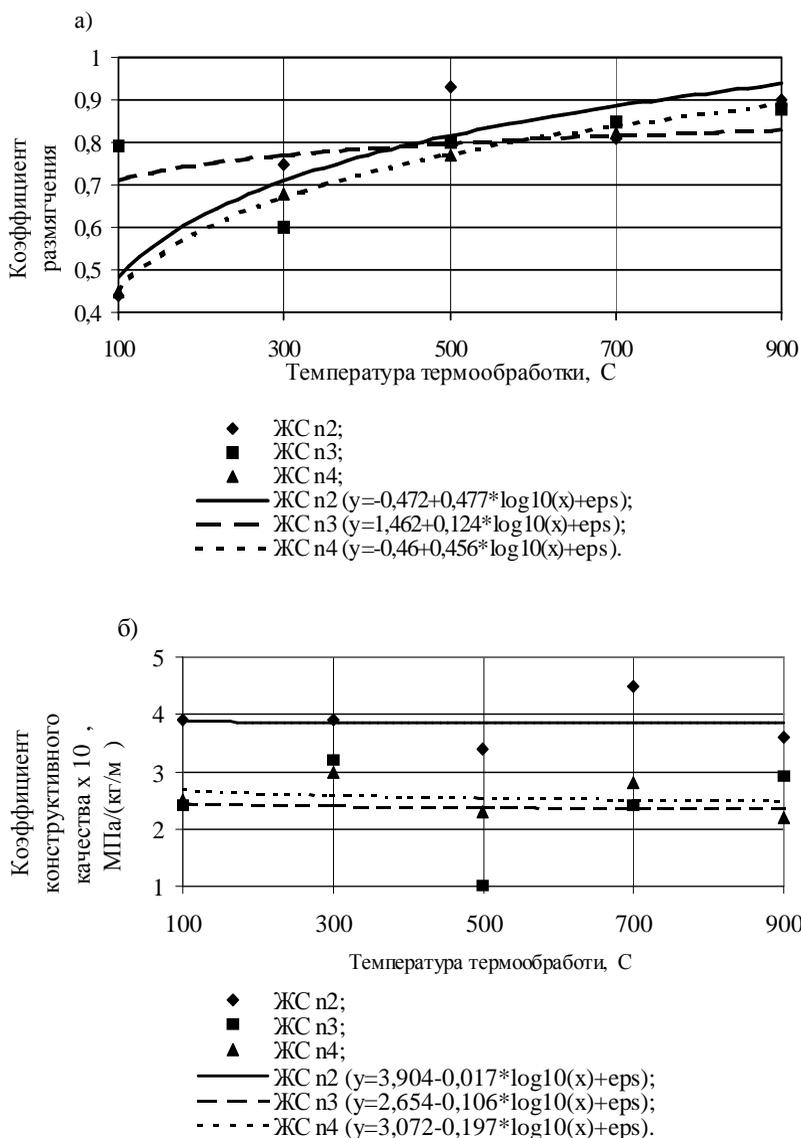


Рис. 3.19. Зависимость коэффициента размягчения (а); коэффициента конструктивного качества (б) от модуля ЖС и температуры термообработки образцов полусухого прессования из МК и ЖС

Свойства материалов из пластичных масс в зависимости от расхода и модуля жидкого стекла, а также температуры термообработки представлены на рис. 3.20–3.23.

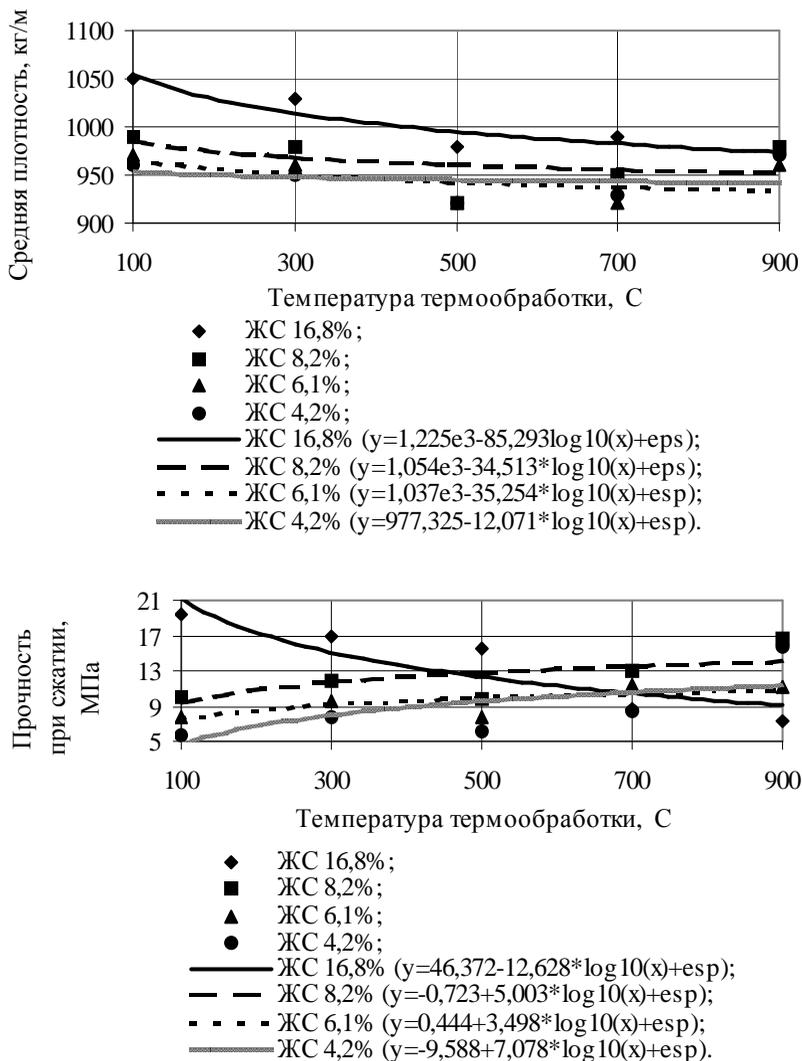


Рис. 3.20. Зависимость физико-механических свойств от расхода ЖС и температуры термообработки образцов пластического формования из МК и ЖС

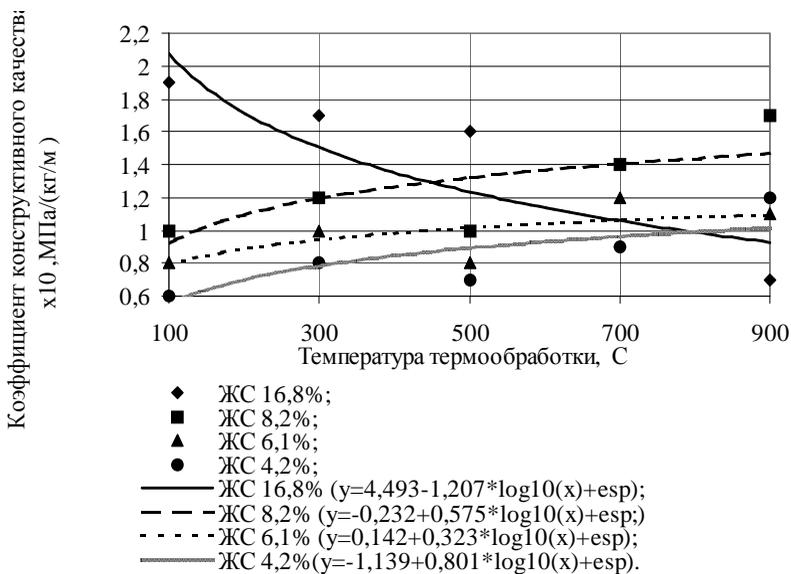
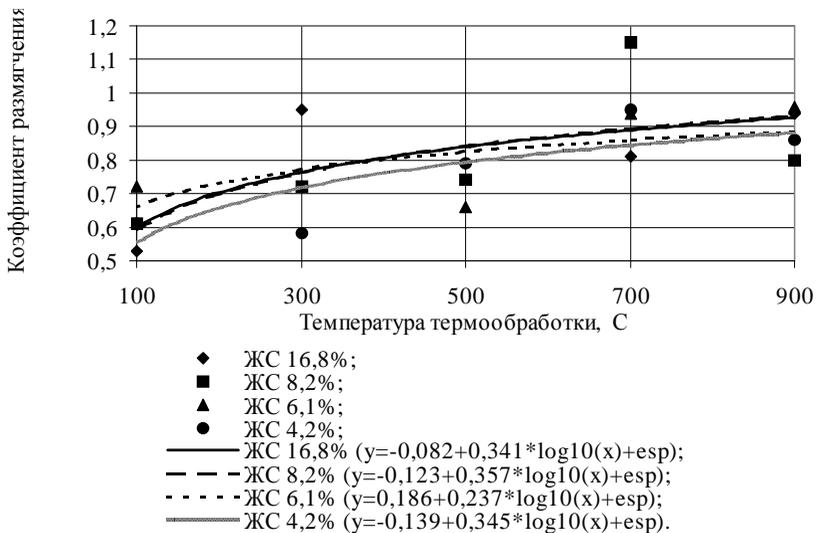


Рис. 3.21. Зависимость физико-механических свойств от расхода ЖС и температуры термообработки образцов пластического формования из МК, ЖС и воды

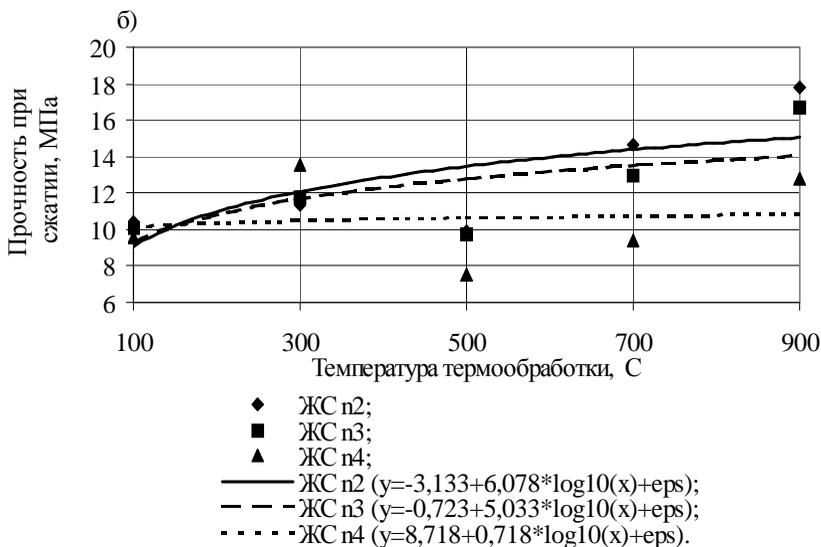
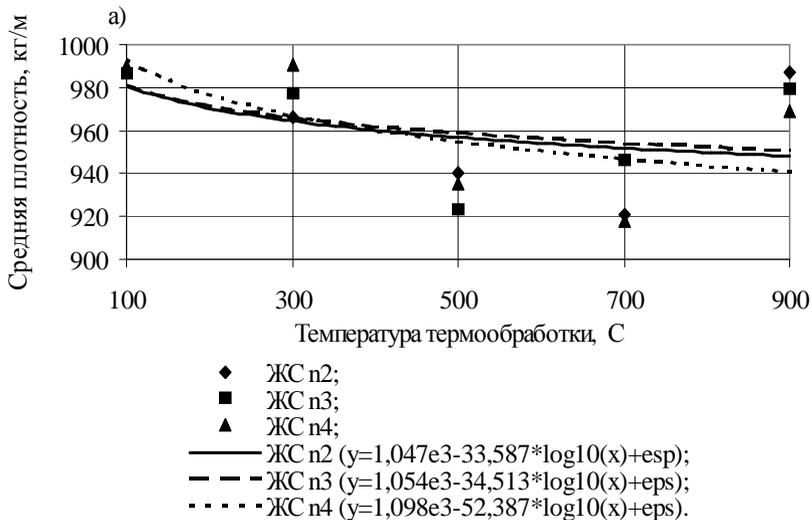


Рис. 3.22. Зависимость средней плотности (а); прочности при сжатии (б) от расхода ЖС и температуры термообработки образцов пластического формования из МК, ЖС и воды

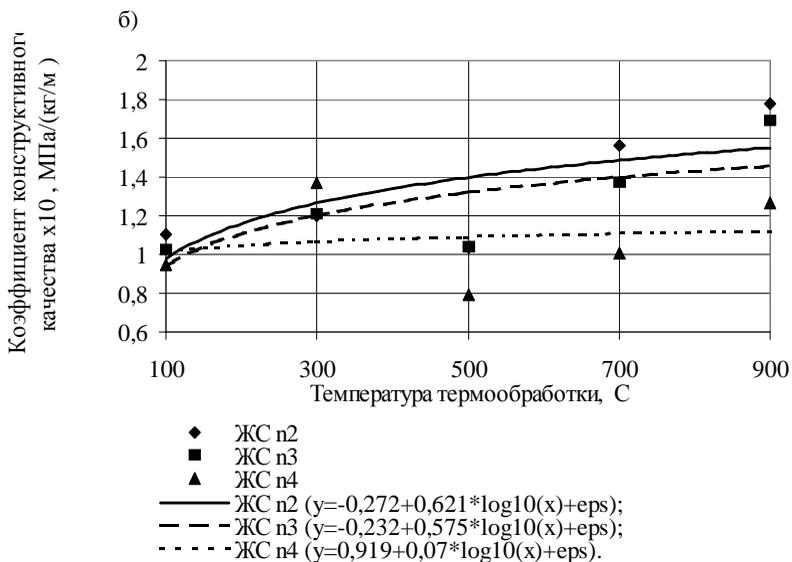
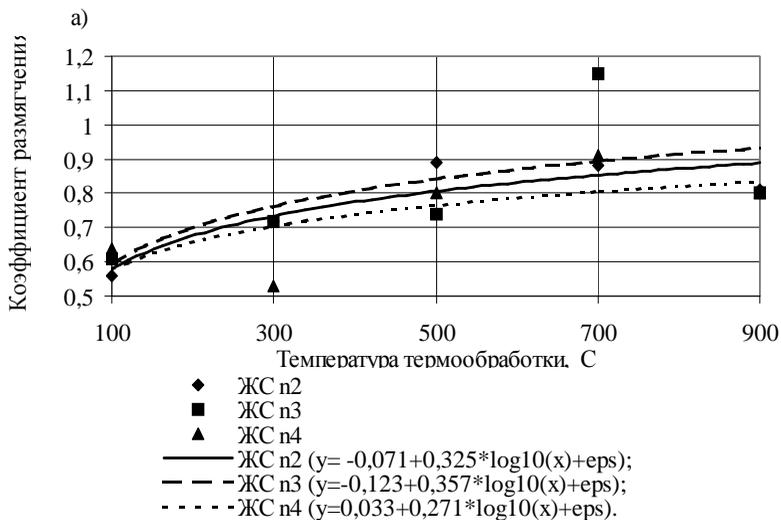


Рис. 3.23. Зависимость коэффициента размягчения (а); К.К.К. (б) от расхода ЖС и температуры термообработки образцов пластического формования из МК, ЖС и воды

Выявлено, что при пластическом методе формования рациональным расходом ЖС является 8,2%, так как при этом достигаются наибольшие прочностные характеристики образцов (до 14 МПа) при невысокой средней плотности (до 950 кг/м³), в совокупности определяющие максимальные значения коэффициента конструктивного качества.

Анализ морозостойкости материалов рациональной рецептуры различных способов формования (табл. 3.15) показал, что образцы полусухого прессования отвечают требованиям, предъявляемым стеновым изделиям (F15 и F35).

Таблица 3.15

Оценка морозостойкости обожженных образцов

Состав шихты, мас.%	Температура обжига, °С	Количество циклов без признаков разрушения	Потери по массе, %	Потери по прочности, %	Тип разрушений
МК - 77; ЖС(n=3) - 23 (полусухое прессование)	500	15	1,44	5,2	Разрушение кромки
МК - 77; ЖС (n=3)- 23 (полусухое прессование)	650	35	1,03	8,6	Разрушение кромки
МК, ЖС (n=3) -8,2 (пла- стическое формование)	500, 650	3...5	-	-	Радиальные трещины

Материал пластического формования, термообработанный при 500...650 °С, не морозостоек. Однако высокие значения водостойкости и прочности позволяют рекомендовать его как матрицу для получения теплоизоляционных изделий.

Примечательно, что материал пластического формования не склонен к высолообразованию при использовании ЖС всех исследованных модулей. Очевидно, меньший расход ЖС и развитое поровое пространство способствуют более полному усвоению растворимых соединений формирующейся керамической матрицей.

Сравнительный анализ действия выгорающих добавок (коксовая пыль, дробленый уголь и опилки) в пластичные массы показал эффективность ввода опилок. Выявлено, что в условиях низкотемпературного обжига (до 700 °С) введение до 20% опилок от массы МК позволяет снизить среднюю плотность черепка на 40%.

При максимальном расходе выгорающей добавки получен теплоизоляционный материал марки 600, аналог диатомитовым теплоизоляционным изделиям. Теплопроводность предлагаемого материала составила 0,105 Вт/(м · °С).

3.2.2. Физико-механические характеристики материалов, полученных методом вспучивания

Одним из способов получения теплоизоляционных материалов является вспучивание. При этом снижение средней плотности изделий осуществляется за счет газовыделения в процессе термообработки в момент перехода материала в пиропластическое состояние. Известно, что использование ЖС в качестве основного сырьевого компонента позволяет получить гранулированный теплоизоляционный материал (стеклопор, силипор) насыпной плотностью 70...250 кг/м³ [114]. По мнению Ю. П. Горлова, ограниченная водостойкость и дефицитность гидратированных натриевых силикатов сдерживают развитие производства материалов на основе вспученного жидкого стекла. Впервые возможность изготовления гранулированного материала из ЖС на основе МК показана Т.Н. Радиной и Ю.П. Карнаухова [110, 115]. Исследования под руководством Т.Н. Радиной выявили возможность совмещения процесса варки ЖС и ввода минеральных наполнителей и специальных добавок.

В данном разделе представлены результаты изучения возможности изготовления особо легкого заполнителя бетонов, полученного вышеназванным способом на основе ЖС из МК с минерализующей добавкой. В качестве последней использована высококальциевая зола-унос от сжигания бурых углей Ирша-Бородинского месторождения Иркутской ТЭС-7 г. Братска. В отличие от известного решения в рецептуре использованы низкие расходы золы-унос, обеспечивающие более длительный период «жизнеспособности» смеси, т. е. сохранения её пластических свойств. В процессе термообработки дополнительное обогащение смеси оксидами кальция и алюминия, привнесенными с золой-уносом, способствует интенсификации минералообразования, росту прочности, коэффициента размягчения и морозостойкости гранул.

На первом этапе исследований изучены свойства вспученных гранул, изготовленных из ЖС (на основе МК) с плотностями

1,5...1,54 г/см³ и силикатными модулями 3 и 4 без минерализующей добавки. Показано, что зависимости основных свойств от температуры термообработки гранул из масс на основе ЖС с плотностью 1,52 или 1,54 г/см³ имеют близкий характер (рис. 3.24 и 3.25). Для дальнейшего изучения использовано ЖС с плотностью 1,52 г/см³ (рис. 3.26 и 3.27).

Полученные данные показывают, что увеличение силикатного модуля гасит вспучиваемость. Смесь становится более тугоплавкой, при этом возрастает вязкость массы в пиропластическом состоянии и шихта имеет меньший коэффициент вспучивания. Минимальная средняя плотность (90...120 кг/м³) достигается при термообработке гранул из ЖС n3 при 300...400 °С.

Полученные результаты оценивались как контрольный вариант при сопоставлении с материалом, изготовленным с добавкой золы-унос (рис. 3.28, 3.29). Коэффициент вспучивания гранул из исследованных композиций составил 2...16 [116, 117].

Для определения прочности вспученных образцов применялась методика [118], предусматривающая сдавливание гранул в песке фракции 0,314...0,63 мм. Кроме испытаний сухих материалов на сжатие, определялась прочность материала во влажном состоянии (после 48 часов выдержки в воде). Результат испытаний приведен в табл. 3.16.

Показано, что путем термообработки при 100...200 °С гранул из ЖС высоких плотностей (1,50...1,54 г/см³) возможно получение материала относительно низкой средней плотности (230...500 кг/м³). Однако его водостойкость невысока: часть гранул растворилась в воде после часовой выдержки, ряд гранул постепенно терял массу, находясь в воде в течение 10 суток.

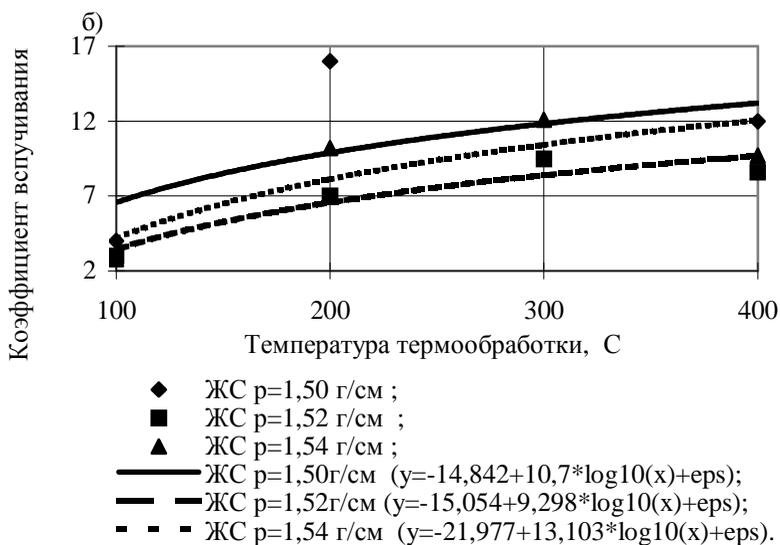
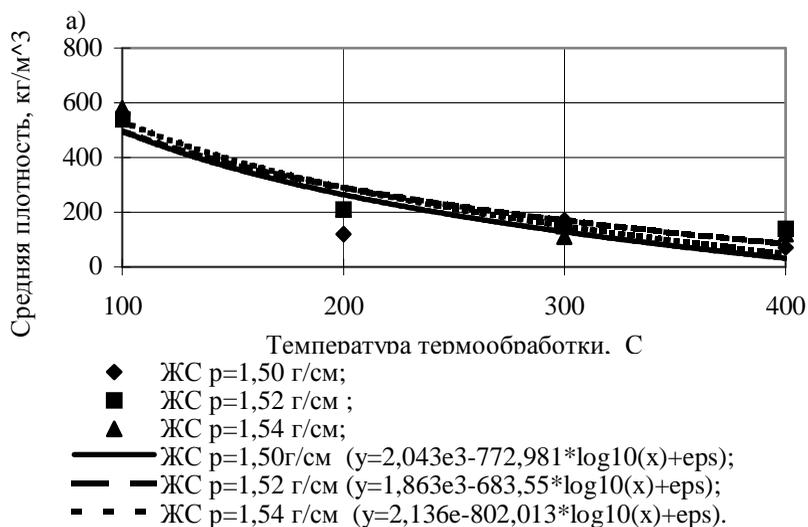


Рис. 3.24 Зависимость средней плотности (а); коэффициента вспучивания (б) от температуры термообработки и плотности ЖС в образцах на основе ЖС п3

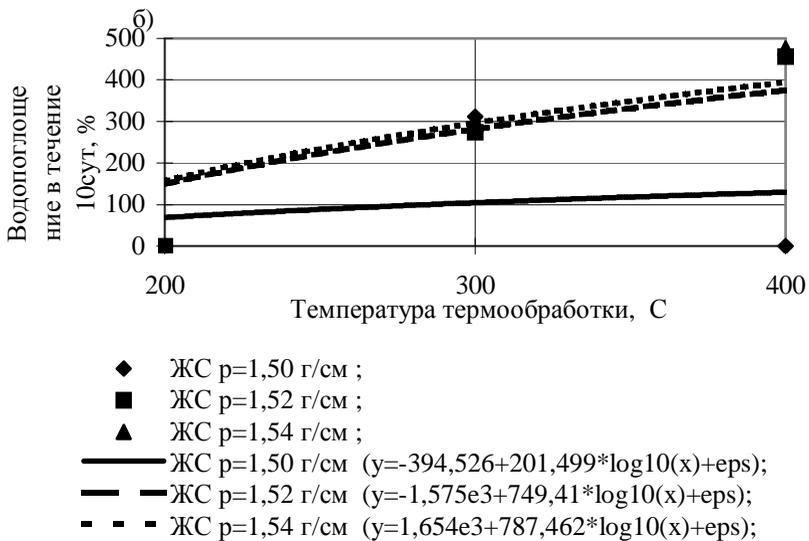
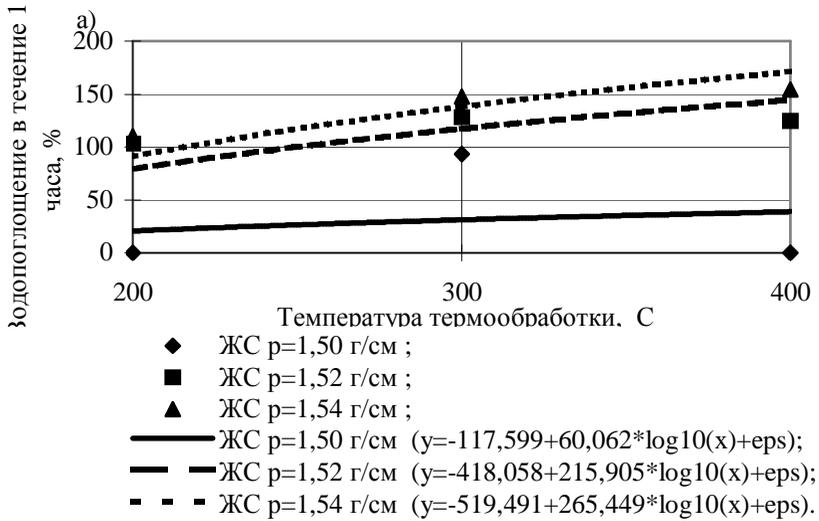


Рис. 3.25. Зависимость водопоглощения в течение 1 часа (а); 10 суток (б) от температуры термообработки и плотности ЖС в образцах на основе ЖС п 3

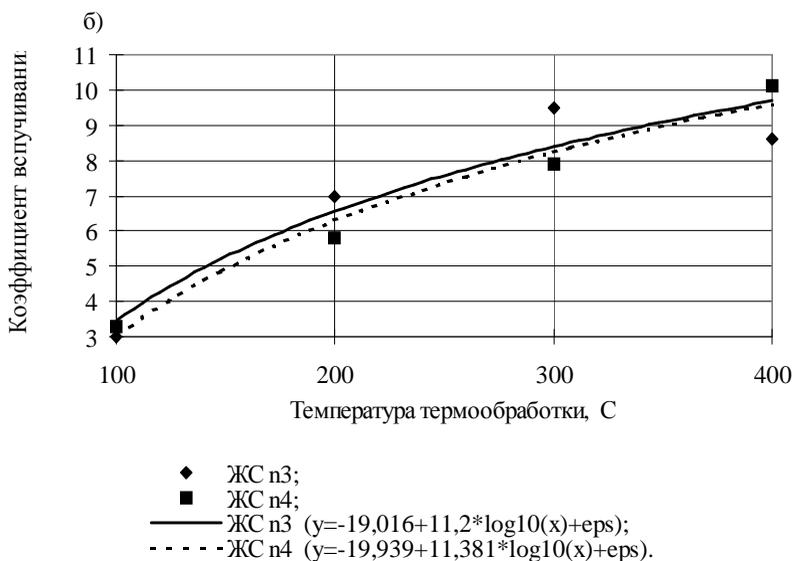
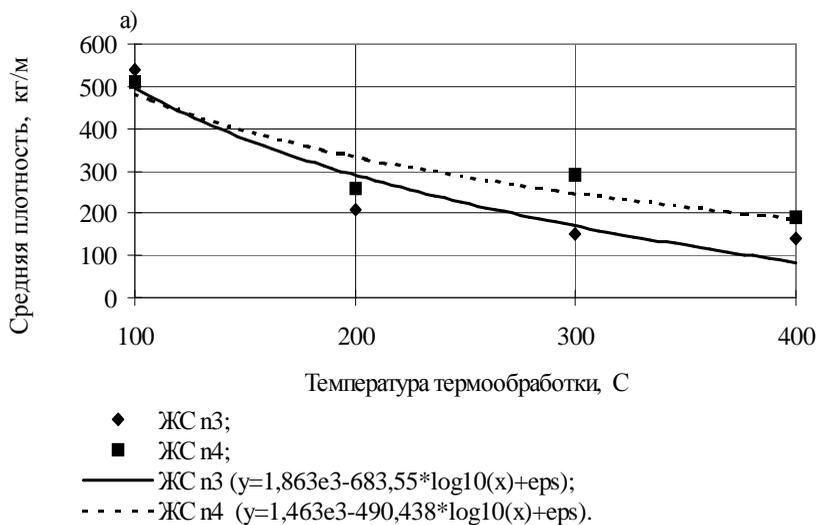


Рис. 3.26. Зависимость средней плотности (а); коэффициента вслучивания (б) от температуры термообработки и силикатного модуля ЖСв образцах на основе ЖС ($\rho=1,52 \text{ г/см}^3$)

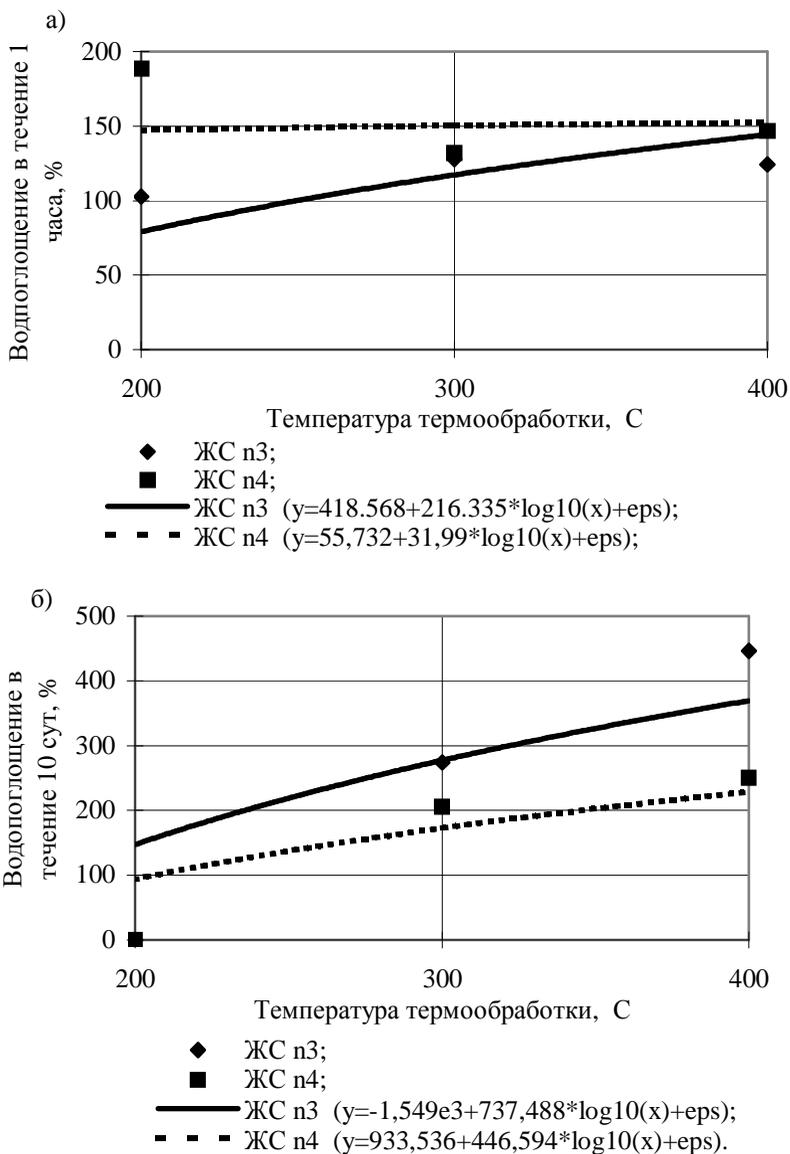


Рис. 3.27. Зависимость водопоглощения в течение 1 часа (а); 10 суток (б) от температуры термообработки и силикатного модуля ЖС в образцах на основе ЖС ($\rho=1,52 \text{ г/см}^3$)

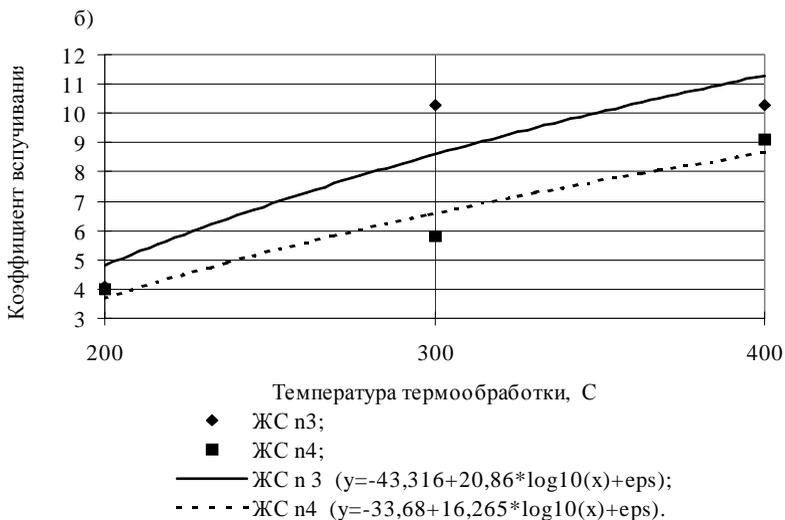
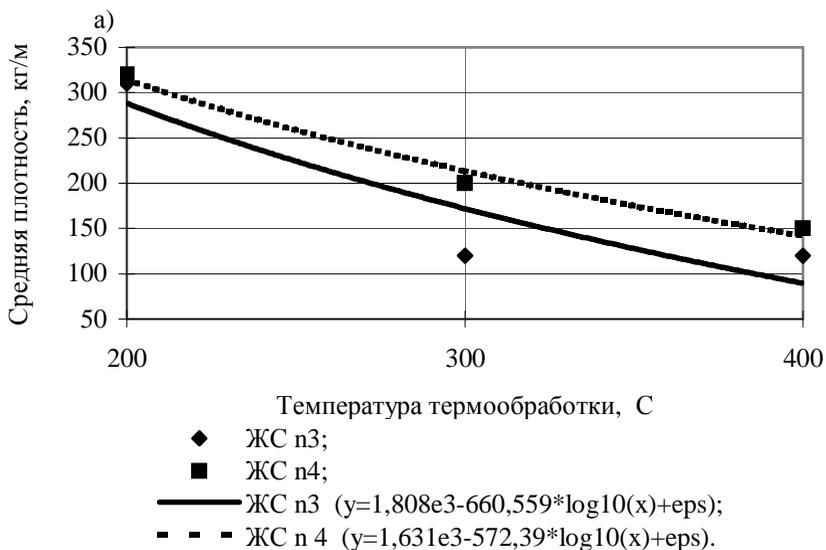


Рис. 3.28. Зависимость средней плотности (а); коэффициента влупчивания (б) от температуры термообработки и силикатного модуля ЖС в образцах с использованием золы-унос

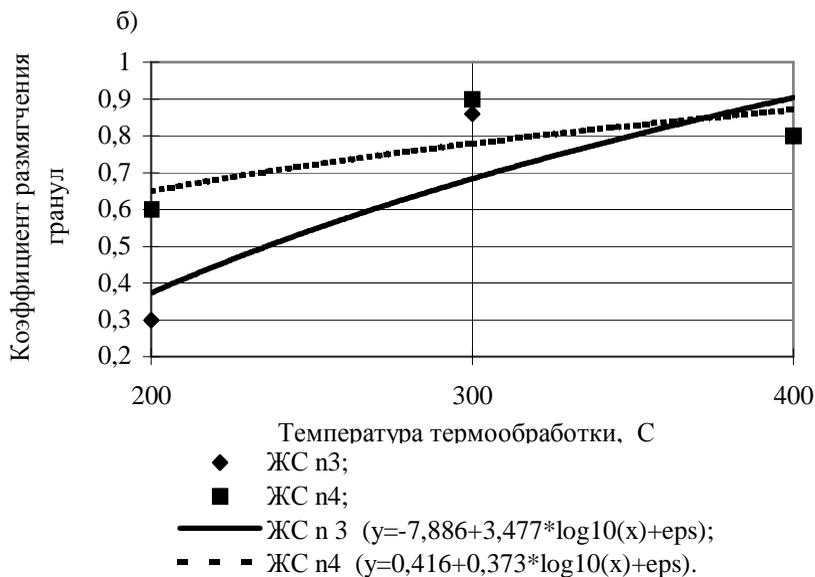
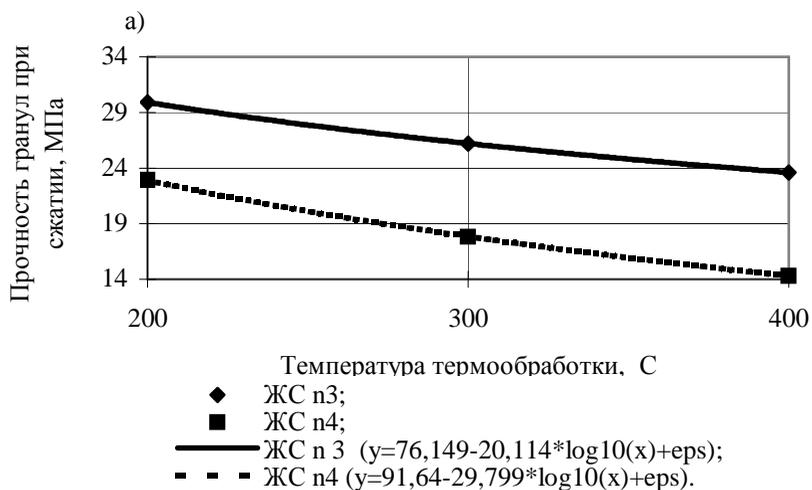


Рис. 3.29. Зависимость прочности гранул (а); коэффициента размягчения (б) от температуры термообработки и силикатного модуля ЖС в образцах с использованием золы-уноса

Таблица 3.16

Прочностные характеристики вспученных образцов

n ЖС	Плотность ЖС, г/см ³	Температура термообра- ботки, °С	Прочность образцов, МПа		Коэффициент размягчения
			сухих	влажных	
3	1,50	200	<u>—</u> 3,5	<u>—</u> 1,5	<u>—</u> 0,4
	1,52	200	<u>6,4</u> —	<u>2,8</u> —	<u>0,4</u> —
	1,54	100	<u>5,6</u> —	<u>4,61</u> —	<u>0,8</u> —
4	1,50	200	<u>3,4</u> 2,8	<u>2,9</u> 1,4	<u>0,9</u> 0,5
	1,52	100	<u>9,5</u> —	<u>3,6</u> —	<u>0,4</u> —
	1,54	100	<u>36,5</u> —	<u>17,8</u> —	<u>0,5</u> —

Примечание. Над чертой приведены значения свойств образцов, вспученных сразу после гранулирования; под чертой – через сутки после гранулирования.

Выявлено, что с ростом плотности ЖС увеличивается прочность гранул. Наибольшей прочностью при сжатии обладает материал, термообработанный при 100 °С, приготовленный на основе ЖС n4 ($\rho=1,52$ и $1,54$ г/см³). Однако коэффициент размягчения вспученных гранул низок (0,4...0,5), поэтому материал не может служить заполнителем бетона.

Предварительные исследования по выявлению рецептуры шихты, обеспечивающей достижение минимальных средних плотностей, максимальных коэффициентов размягчения и других технологических признаков заполнителя показали, что рациональным расходом добавки золы-унос является 10% от массы МК. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.17. Установлено, что водостойкость гранул возрастает с увеличением силикатного модуля ЖС и температуры термообработки.

Таблица 3.17

Свойства вспученного материала с добавкой золы-унос

№ ЖС	Плотность ЖС, г/см ³	Температура термообработки, °С	Свойства гранул					
			Средняя плотность, г/см ³	Коэффициент вспучивания	прочность при сжатии, МПа		Коэффициент размягчения	Водопоглощение в течение 10 сут., %
					сухих	влажных		
3	1,5 2	200	310	4,1	29,9	8,1	0,27	143,9
		300	120	10,3	26,2	22,5	0,86	203,3
		400	120	10,5	23,6	18,9	0,80	215,2
4	1,5 2	200	320	4,0	22,9	14,4	0,63	141,2
		300	280	5,8	17,8	16,0	0,90	158,7
		400	150	9,1	14,3	11,6	0,81	189,2

Ввод добавки золы-унос позволил значительно повысить прочность при сжатии и водостойкость образцов вследствие синтеза водостойких цеолитоподобных минералов [124], присутствие которых подтверждается ИК-спектроскопией (приложение 5), выполненной И.С. Рубайло (КрасГАСА).

Результаты испытаний на морозостойкость гранул с повышенным коэффициентом размягчения отражены в табл. 3.18.

Таблица 3.18

Результаты испытаний на морозостойкость

Состав шихты	Температура термообработки, °С	Количество циклов	Потери по массе, %	Потери по прочности, %	Примечание
ЖС n4 ($\rho=1,52\text{г/см}^3$) с добавкой золы-унос	300	15	3,6	58,65	Внешний вид остался прежним
	400	25	2,73	4,75	Внешний вид остался прежним

Образцы с использованием золы-унос, термообработанные при 300 °С, соответствуют марке по морозостойкости F 15, а изделия, термообработанные при 400 °С – F 25 (ГОСТ 9757-90 «Гравий,

щебень и песок искусственные пористые»). Материалы, результаты испытаний которых показали меньшую водо- и морозостойкость, можно рекомендовать в качестве теплоизоляционной засыпки.

Испытания гранул на стойкость к силикатному распаду подтвердили, что полученный материал отвечает требованиям ГОСТ 9757-90, предъявляемым к заполнителю бетонов.

Таким образом, установлена возможность получения особо легкого заполнителя со средней плотностью 120...280 кг/м³ за счет взаимодействия ЖС повышенной плотности (1,50...1,54 г/см³) и высококальциевой золы-унос с формированием водо- и морозостойкого материала в процессе термообработки гранул при 300...400 °С вследствие синтеза цеолитоподобных минералов.

3.2.3. Исследование особенностей фазо- и структурообразования материалов полусухого прессования и пластического формования

Под спеканием понимают процесс упрочнения и уплотнения, сопровождаемый усадкой [127]. Спекание кремнеземистого сырья характеризуется видом спекания, химическим взаимодействием компонентов, образованием новых фаз, изменением физико-механических свойств и рядом других факторов [128].

Предлагаемые смеси на основе МК представляют собой силикатную систему, в которой преобладает тугоплавкий SiO₂ и имеются в определенном количестве более легкоплавкие оксиды Na₂O, CaO, MgO, Fe₂O₃, и др. Наряду с трердофазовым спеканием при обжиге таких смесей развивается процесс жидкостного спекания с образованием легкоплавких эвтектических микроучастков, смягчающих жесткость структуры.

Наличие жидкой фазы при обжиге обуславливает огневую усадку, а также снижает вероятность разрушения структуры от полиморфных объемных изменений.

Варьируя количество добавок, величину прессового давления и режим спекания можно получать материалы разной структуры с требуемыми физико-механическими свойствами.

Это иллюстрируется результатами исследования процессов фазо- и структурообразования образцов рациональных рецептур на основе МК и ЖС, изготовленных полусухим и пластическим способами.

3.2.3.1. Фазообразование

Фазовые превращения во взаимосвязи с формированием основных свойств исследованы в температурном диапазоне 100...850 °С (с интервалом 50 °С). При более высокой температуре образцы имели сетку поверхностных трещин и в исследовании не рассматривались.

Данные по изменению физико-механических свойств материалов рациональных составов представлены на рис. 3.30–3.32.

Сравнительный анализ показывает, что материал полусухого прессования имеет более высокие значения прочности при сжатии и средней плотности, чем образцы, изготовленные пластическим формованием.

Практически весь материал, термообработанный при температуре более 450 °С, имеет коэффициент размягчения выше 0,8.

Особо следует отметить, что при полусухом прессовании материал на ранней стадии термообработки (50...150 °С) уже имеет высокие прочностные показатели, сохраняющиеся до высоких температур. Повышенная прочность и трещиностойкость полуфабриката являются предпосылкой для использования жесткого режима термообработки.

Рентгенофазовый анализ выявил следующие кристаллические фазы: кварц, кристобалит, полевой шпат (рис. 3.33, 3.34).

Начало интенсивной кристаллизации материала зафиксировано при 600...650 °С, что сопровождается увеличением прочности материала как полусухого, так и пластического формования.

Температура образования полевых шпатов в образцах, изготовленных разными способами, не одинакова. Так, при полусухом прессовании она составляет 750 °С, а при пластическом – на 50 °С ниже.

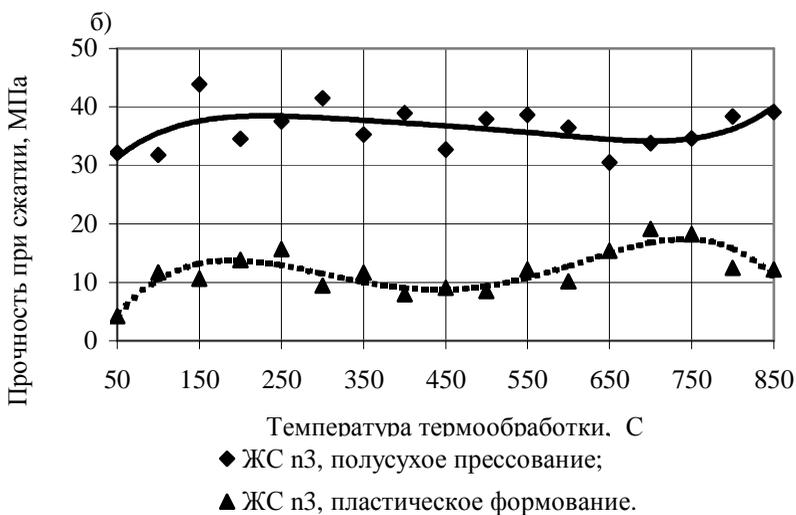
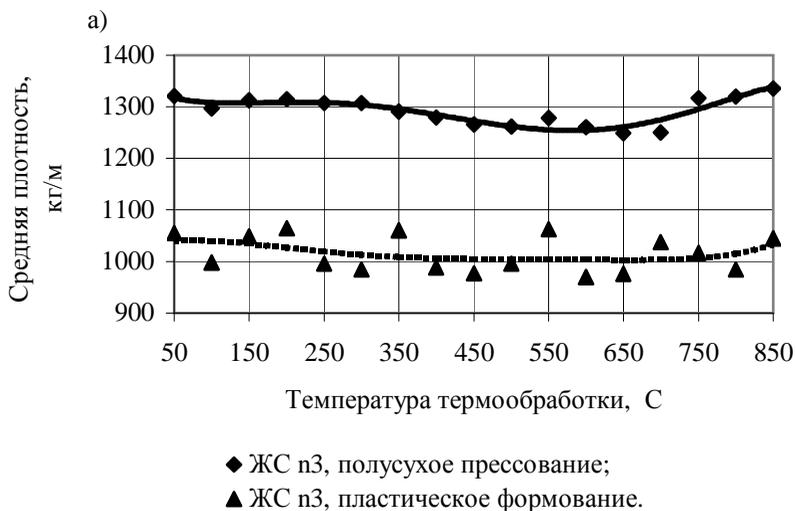


Рис. 3.30. Зависимость средней плотности (а); прочности при сжатии (б) от температуры термообработки и способа формования образцов на основе МК и ЖС

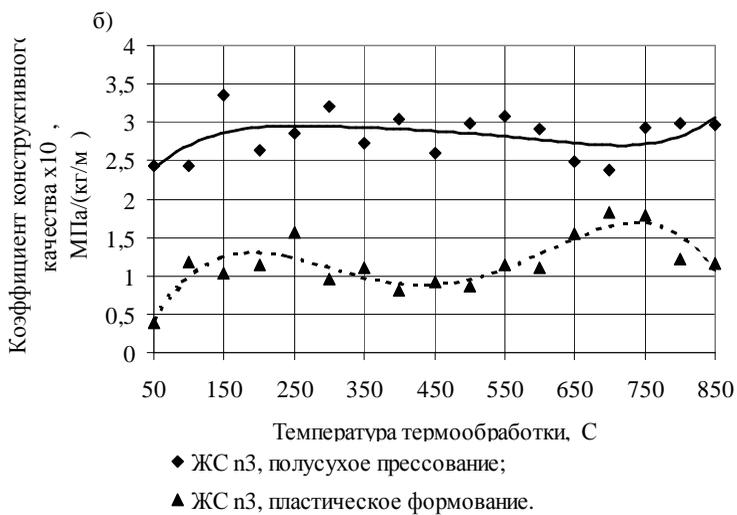
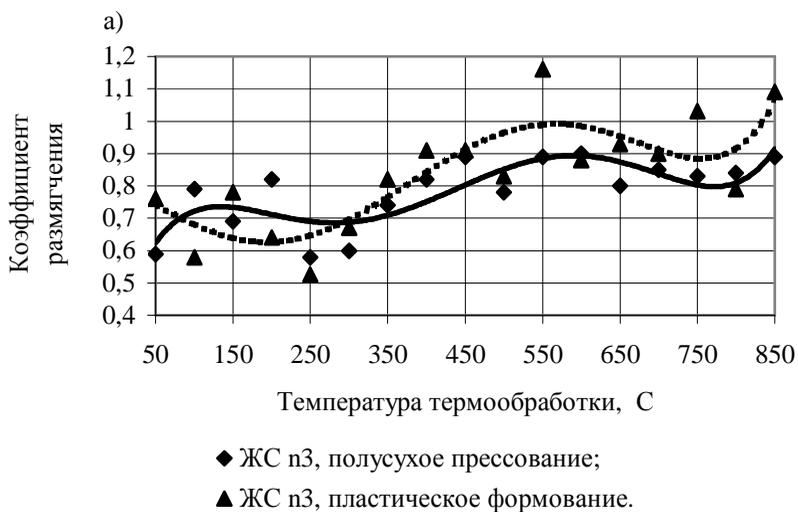


Рис. 3.31. Зависимость коэффициента размягчения (а); К.К.К. (б) от температуры термообработки и способа формования образцов на основе МК и ЖС

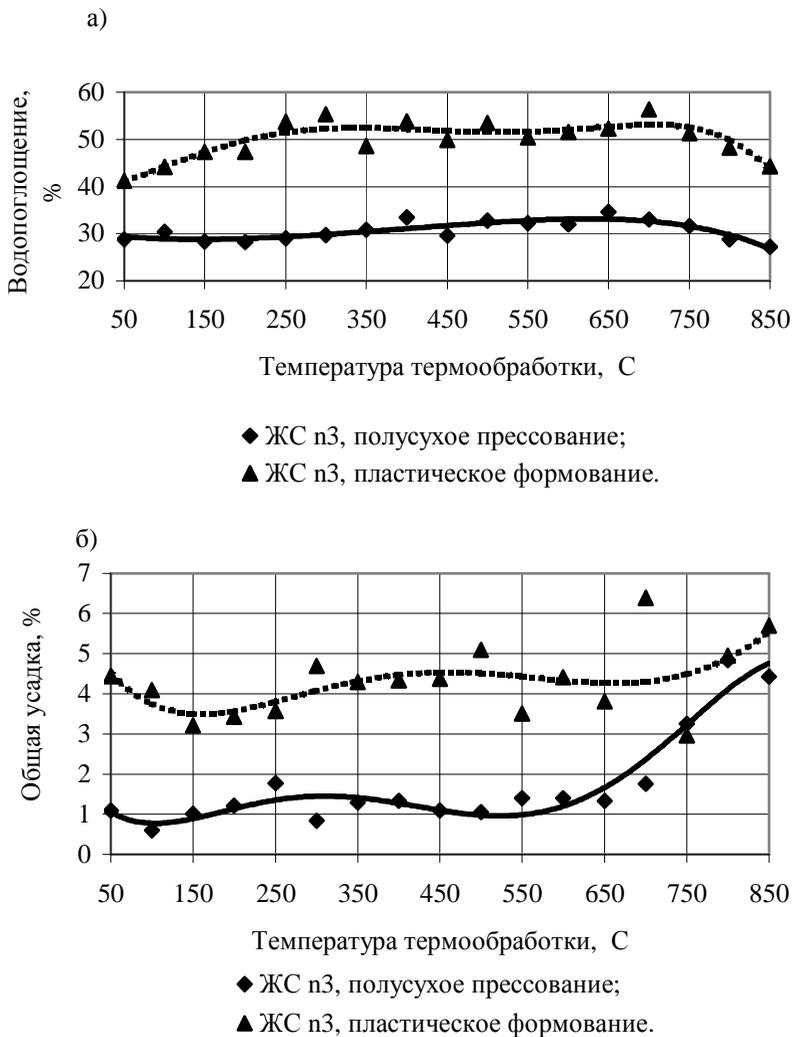


Рис. 3.32. Зависимость водопоглощения (а); общей усадки (б) от температуры термообработки и способа формования образцов на основе МК и ЖС

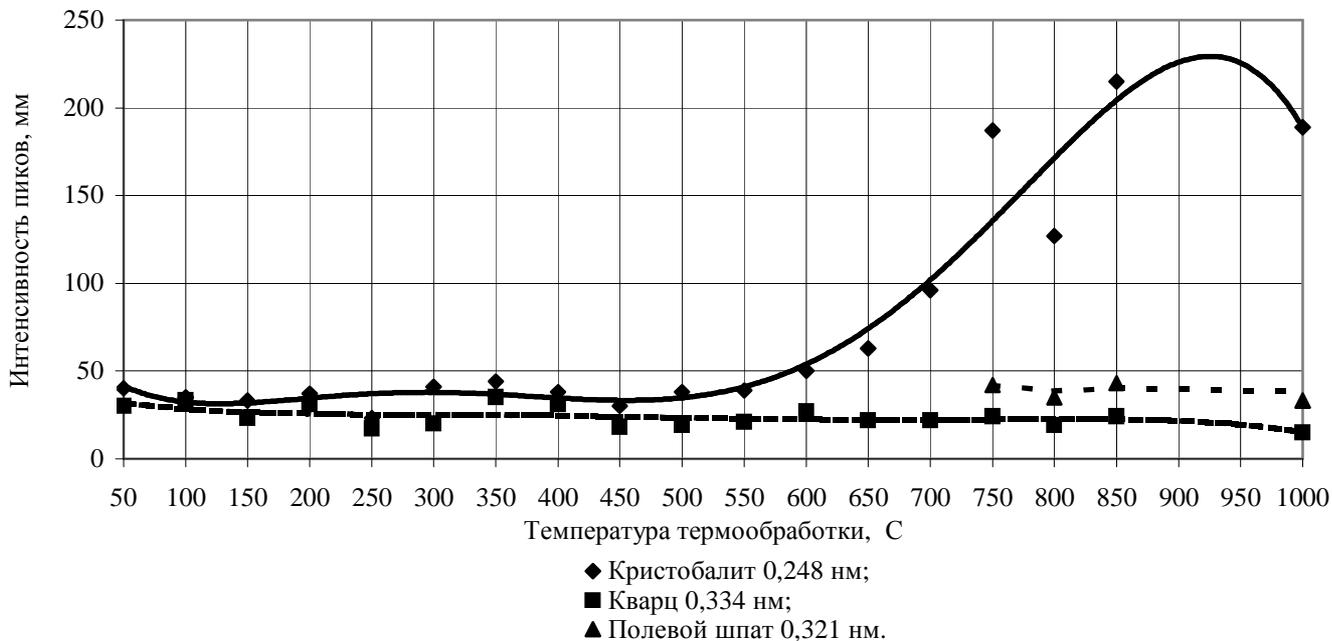


Рис. 3.33. Зависимость интенсивности пиков кристаллических фаз от температуры термообработки образцов полусухого прессования

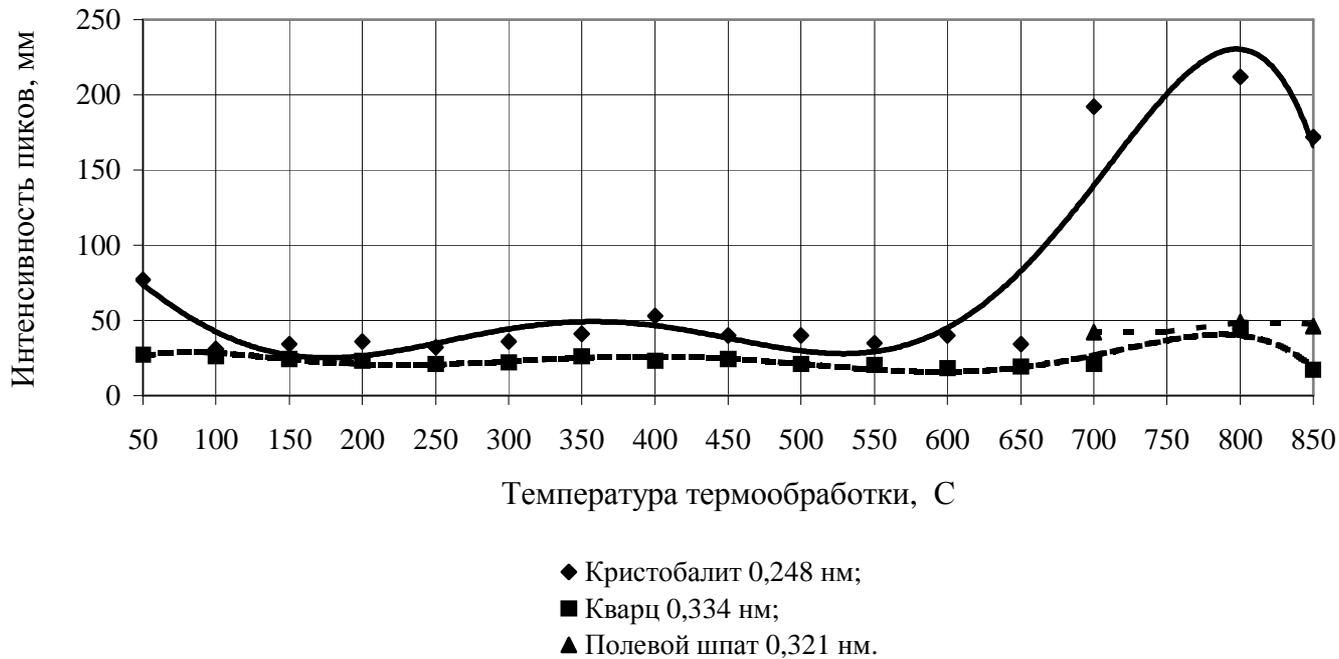


Рис. 3.34. Зависимость интенсивности пиков кристаллических фаз от температуры термообработки образцов пластического формования

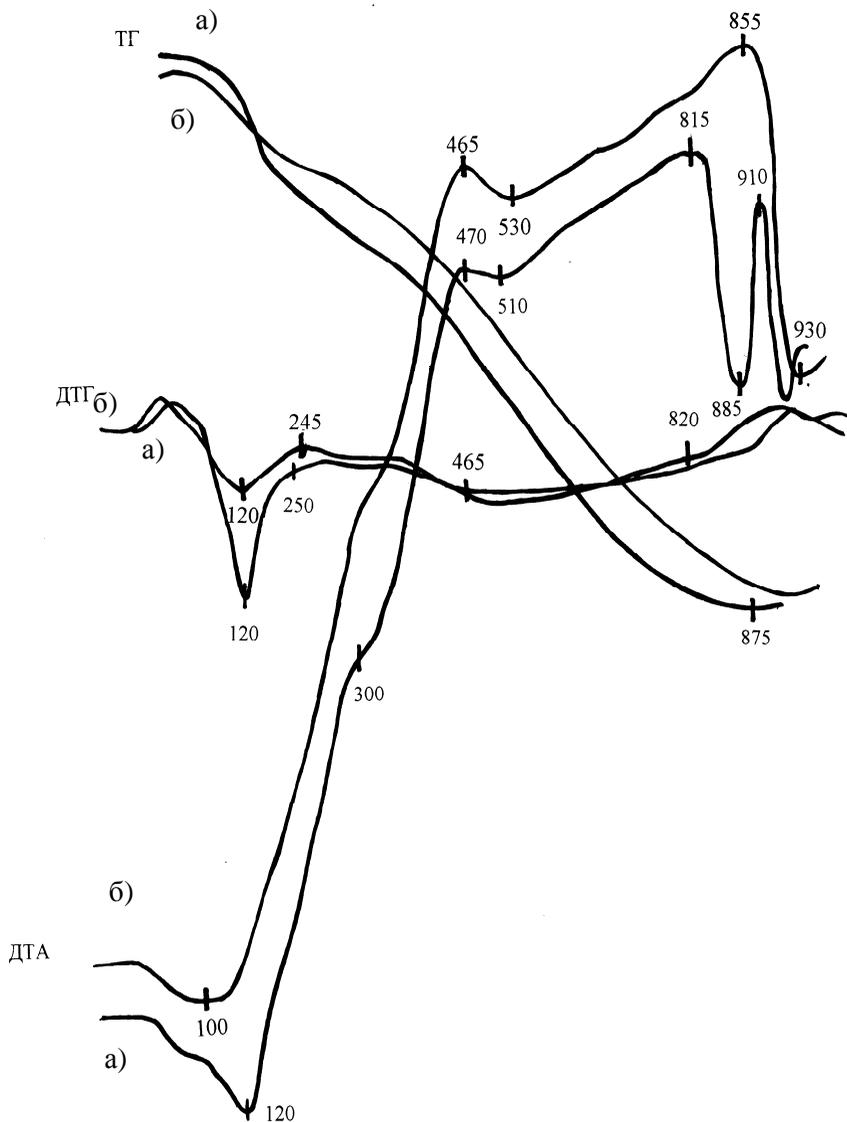


Рис. 3.35. Дериватограммы материала на основе МК и ЖС:
а – полусухого прессования; б – пластического формования

Результаты дериватографического анализа шихты рациональных составов свидетельствуют о том, что дегидратация гидросиликата натрия происходит в температурном интервале, который предшествует периоду интенсивной кристаллизации системы и совпадает с ним (рис. 3.35). Это позволяет осуществить спекание в пневматолито-термических условиях.

Для подтверждения интенсифицирующего влияния парогазовой смеси на структурообразование проведен отдельный эксперимент, включающий сравнительный анализ свойств образцов полусухого прессования из предлагаемого рационального и контрольного составов, обожженных при 650 °С. В качестве контрольного варианта использована смесь МК и сухой щелочи (NaOH), затворенная спиртом для исключения возможности образования гидросиликатов натрия в образцах (табл. 3.19). Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие парогазовой фазы при термообработке значительно улучшает конечные свойства материала: прочность образцов повышается на 32%. Это сопровождается снижением водопоглощения, что немаловажно для стеновых изделий.

Таблица 3.19

Сравнительная характеристика физико-механических свойств образцов полусухого прессования

Состав шихты	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Коэффициент размягчения	Водопоглощение, %	Общая усадка, %	К.К.К. $\times 10^{-2}$, МПа (кг/м ³)
МК+ЖС	1250	30,5	0,8	34,5	1,34	2,44
МК+NaOH+ спирт	1200	23,1	0,8	37,9	1,20	1,93

3.2.3.2. Изучение поровой структуры

Исследования поровой структуры материала методами ртутно-вакуумной порометрии и низкотемпературной адсорбции азота позволили выявить закономерности изменения пористости и определить значения удельной поверхности пор на разных стадиях термообработки. Полученные данные представлены в табл. 3.20–3.22.

Таблица 3.20

**Значения пористости, удельной поверхности
и суммарного объема пор образцов полусухого прессования**

Температура термообработки, °С	Пористость, %			Суммарный объем пор, мл/г	Удельная поверхность, м ² /г
	общая	открытая	закрытая		
100	44,2	39,4	4,8	0,1723	20
200	43,5	37,1	6,4	0,1319	12
300	43,8	38,8	5,0	0,1568	15
400	45,0	42,8	2,2	0,1727	24
500	45,8	41,2	4,6	0,1643	22
550	45,1	41,2	3,9	0,1801	21
600	45,8	40,2	5,6	0,1973	14
650	46,3	43,1	3,2	0,1864	10
700	46,3	41,3	5,0	0,2124	4
750	43,4	41,6	1,8	0,1675	3,2
800	43,3	38,0	5,2	0,2137	2,6
850	42,6	36,3	6,3	0,1481	11,2

Таблица 3.21

**Значения пористости, удельной поверхности и суммарного
объема пор образцов пластического формования**

Температура термообработки, °С	Пористость, %			Суммарный объем пор, мл/г	Удельная поверхность, м ² /г
	общая	открытая	закрытая		
100	57,1	44,1	13,0	0,3157	29
200	54,2	50,4	3,8	0,2728	20
300	57,7	54,4	3,3	0,366	21
400	57,5	53,2	4,3	0,4492	22
500	57,2	53,3	3,9	0,4251	21
550	54,3	53,7	0,6	0,3278	25
600	58,3	50,0	8,2	0,3400	24
650	58,0	51,0	7,0	0,4033	23
700	55,4	52,4	3,0	0,1798	21
750	56,3	52,2	4,1	0,3263	10
800	57,7	47,5	10,2	0,2490	8
850	55,1	46,3	8,8	0,2341	7,3

Показано, что в образцах, высушенных при 100 °С, наблюдается достаточно высокое значение удельной поверхности пор, что обусловлено удалением свободной воды.

С переходом на пластическое формование изделий суммарный объем пор в высушенном полуфабрикате возрастает в два раза в сопоставлении с образцами полусухого прессования.

В образцах полусухого прессования в интервале температур 200...400 °С увеличивается удельная поверхность пор, что связано с удалением кристаллогидратной воды и выгоранием органических примесей. Тот же эффект наблюдается в образцах пластического формования в температурном диапазоне 200...550 °С.

Резкое снижение удельной поверхности пор при температуре около 700 °С в образцах полусухого и пластического формования, очевидно, является результатом избыточной кристобалитизации.

Анализ суммарного объема пор (табл. 3.20, 3.21) показал, что материал пластического формования имеет развитую пористость, которая формируется как на стадии сушки, так и в процессе последующей термообработки. При этом суммарный объем пор материала пластического формования, полученного при 650 °С, более чем в два раза превышает значение аналогичного показателя материала полусухого прессования.

Для всех исследуемых образцов характерно наличие макро- и переходных пор (табл. 3.22). Выявлена тенденция увеличения относительного количества макропор и уменьшения переходных пор с ростом температуры термообработки.

Таблица 3.22

Распределение пор по размерам

Температура термообработки, °С	Распределение пор по размерам, мкм, и их объем, %							
	Макропоры 0,3-0,1	Переходные поры						0,01-0,0015
		0,1-0,05	0,05-0,04	0,04-0,03	0,03-0,02	0,02-0,01		
100	а	4,59	7,54	16,89	22,58	30,29	-	18,11
	б	4,40	7,19	13,08	32,47	27,75	-	15,11
200	а	5,60	4,89	8,99	24,74	17,18	18,69	19,91
	б	6,56	4,14	15,50	23,83	32,52	-	17,45
300	а	5,42	3,89	13,65	11,61	29,21	17,60	18,62
	б	2,76	5,33	16,04	27,02	23,33	12,65	12,87
400	а	3,76	13,61	8,11	24,20	15,40	17,26	17,66
	б	3,49	12,45	18,55	29,45	23,53	-	12,53
500	а	8,70	4,75	7,73	40,17	18,20	-	20,45
	б	5,25	8,54	16,61	25,45	21,00	11,41	11,74
550	а	5,44	6,00	9,44	26,43	16,38	17,77	18,54
	б	7,57	18,49	19,65	25,56	14,06	-	14,67
600	а	6,74	4,71	6,23	21,39	28,33	16,07	16,35
	б	6,24	19,59	25,91	22,26	-	12,85	13,15
650	а	16,68	18,35	29,13	17,33	-	-	18,51
	б	9,49	33,89	21,69	11,24	11,79	-	11,90
700	а	23,26	31,78	14,36	-	-	15,16	15,44
	б	82,7	-	-	-	-	-	17,30
750	а	47,64	16,20	-	-	17,79	-	18,30
	б	4,23	35,27	46,40	-	-	-	14,10
800	а	56,71	13,76	-	-	-	14,51	15,02
	б	85,00	-	-	-	-	-	14,94
850	а	81,16	-	-	-	-	-	18,84
	б	82,60	-	-	-	-	-	17,34

Примечание. а – данные для образцов полусухого формования; б – для образцов пластического формования.

Комплексная оценка результатов исследований позволила определить рациональную температуру термообработки, которая составляет 500...650 °С для материала полусухого прессования. При этом происходит формирование развитой общей пористости (46%) с преобладанием размера пор 0,0015–0,1 мкм. Последнее в совокупности с фазовым составом стенок пор обеспечивает получение стенового материала марки по морозостойкости F15 и F35.

Пластическое формование и термообработка при 650 °С позволяют вдвое увеличить суммарный объем пор в материале, сохранив преобладание переходных пор, что обеспечивает высокие теплозащитные свойства черепка. Теплопроводность материала при этом составляет 0,146 Вт/(м·°С), что в 1,9 раза ниже теплопроводности изделий полусухого прессования.

Основные выводы

Получение обжиговых изделий с регулируемой плотностью из композиций на основе микрокремнезема и жидкого стекла обеспечивается варьированием расхода ЖС и применением различных методов изготовления изделий (полусухим прессованием, формованием из пластичных масс и вспучиванием).

Выявлено, что в образцах на основе микрокремнезема и ЖС, термообработанных при 600...650 °С в пневматолитотермических условиях, происходит кристаллизация кристобалита. Это обеспечивает формирование водостойкого прочного материала с прочностью при сжатии образцов полусухого прессования до 39 МПа и пластического формования – до 18 МПа. Материал полусухого прессования, изготовленный из смеси МК (77%) и ЖС n3 (23%) и термообработанный при 650 °С, характеризуется маркой по морозостойкости F 35, средней плотностью 1250 кг/м³ и прочностью при сжатии 30 МПа.

Материал пластического формования с расходом ЖС 8,2% после термообработки при 650 °С сохраняет относительно низкую среднюю плотность (1000 кг/м³) при достаточно высокой прочности (до 15 МПа), что позволяет рассматривать его в качестве матрицы для дальнейшей поризации, в том числе выгорающими добавками. Ввод опилок в количестве до 20% от массы МК в сырьевую смесь обуславливает получение теплоизоляционных изделий марки 600, теплопроводность которых 0,105 Вт/(м·°С).

Установлена возможность получения особо легкого заполнителя марок F15 и F25, отвечающего требованиям ГОСТ 9757-90, на основе МК и ЖС с добавкой высококальциевой золы-унос путем направленного синтеза в материале цеолитоподобных минералов при температуре термообработки 300...400 °С.

4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА КАК ОСНОВНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

4.1. Описание предлагаемой технологии

Существующие кирпичные заводы Восточной Сибири в большинстве случаев характеризуются сложной инфраструктурой, трудоемким производством, несовершенной, устаревшей технологией и обладают низкой конкуренто- и жизнеспособностью в условиях рыночных отношений. Причинами являются некондиционность глинистых пород и низкое качество изделий, высокие себестоимость и цена производимой продукции, отсутствие финансовых ресурсов у потенциальных потребителей.

В данной ситуации важное значение приобретает создание производств, способных удовлетворить потребности региона в качественных стеновых и лицевых материалах, доступных по цене, отвечающих требованиям теплозащиты зданий. Новые материалы должны обладать улучшенными техническими характеристиками: повышенной морозостойкостью, прочностью, отвечать требованиям теплопроводности, процесс их производства должен быть менее энергоемким, более экономичным.

В промышленно развитых регионах имеется возможность производства таких материалов с использованием отходов местных предприятий.

В главе рассматриваются варианты изготовления штучных изделий из шихт на основе МК на базе существующих керамических производств г. Братска.

Изготовление ЖС из МК осуществляется на БрАЗе, где производится отгрузка этого продукта потребителю.

При замене природного сырья на техногенное необходимо производить гранулирование или механоуплотнение МК непосредственно на БрАЗе, а далее транспортировать гранулят или уплотненный МК к месту его применения. При механоуплотнении МК его насыпная плотность увеличивается до 500 кг/м^3 и более, что в два раза сокращает транспортные расходы, а также снижает пыление.

Формование, сушку и обжиг изделий из смесей рекомендуемых рецептур целесообразно осуществлять на действующих кирпичных предприятиях. В качестве примера детально рассмотрена технология изготовления изделий полусухого прессования, адаптированная к условиям Братского завода керамических материалов (БЗКМ). Существующая схема производства изделий из закарбонизованного Анзевинского суглинка приведена на рис. 4.1. Предлагаемые технологические схемы производства изделий представлены на рис. 4.2 и 4.3.

Анализ действующей технологической схемы производства БЗКМ показал, что для осуществления выпуска предлагаемых изделий необходима установка стержневого смесителя и пресса полусухого прессования взамен ленточного пресса пластического формования. Применительно к варианту производства изделий с добавками глиежей и хлористой соли следует предусмотреть измельчение глиежей в существующей тангенциальной мельнице и организовать грануляцию смеси перед формованием (рис. 4.2) в дополнительно установленном грануляторе.

4.2. Оценка качества опытных партий изделий

Разработанные составы и режимы термообработки сырца апробированы при выпуске опытно-промышленных партий изделий в цехе производства кирпича АОЗТ «Комбинат производственных предприятий» и в условиях частного керамического цеха ЧП «Александр», расположенного на территории комбината «Братск-железобетон».

При формовании изделий технологических затруднений не наблюдалось. Отформованные кирпичи имели четкие грани, плотную структуру.

Сравнительные показатели свойств натуральных изделий, полученных по предлагаемым и существующим технологиям, представлены в табл. 4.1.

Анализ результатов испытаний подтвердил возможность получения стеновой керамики низкотемпературного обжига ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$) марок 250 и 300 с пониженной средней плотностью $1190\text{...}1240\text{ кг/м}^3$. При этом изделия характеризуются меньшей теплопроводностью ($0,278\text{...}0,280\text{ Вт/(м}\cdot^{\circ}\text{C)}$) и повышенной морозостойкостью ($25\text{...}50$ циклов). Последнее позволяет рекомендовать материал на основе

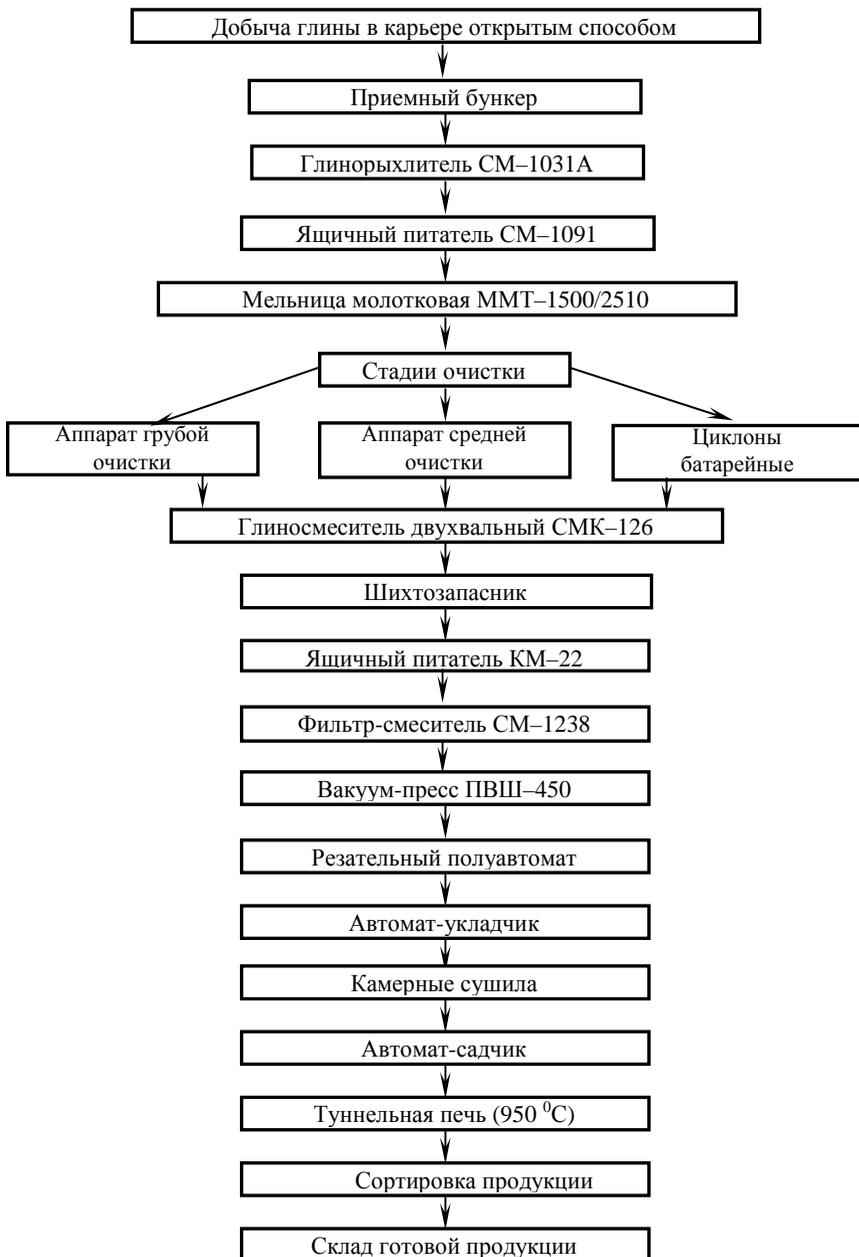


Рис. 4.1. Технологическая схема производства керамических изделий на БЗКМ

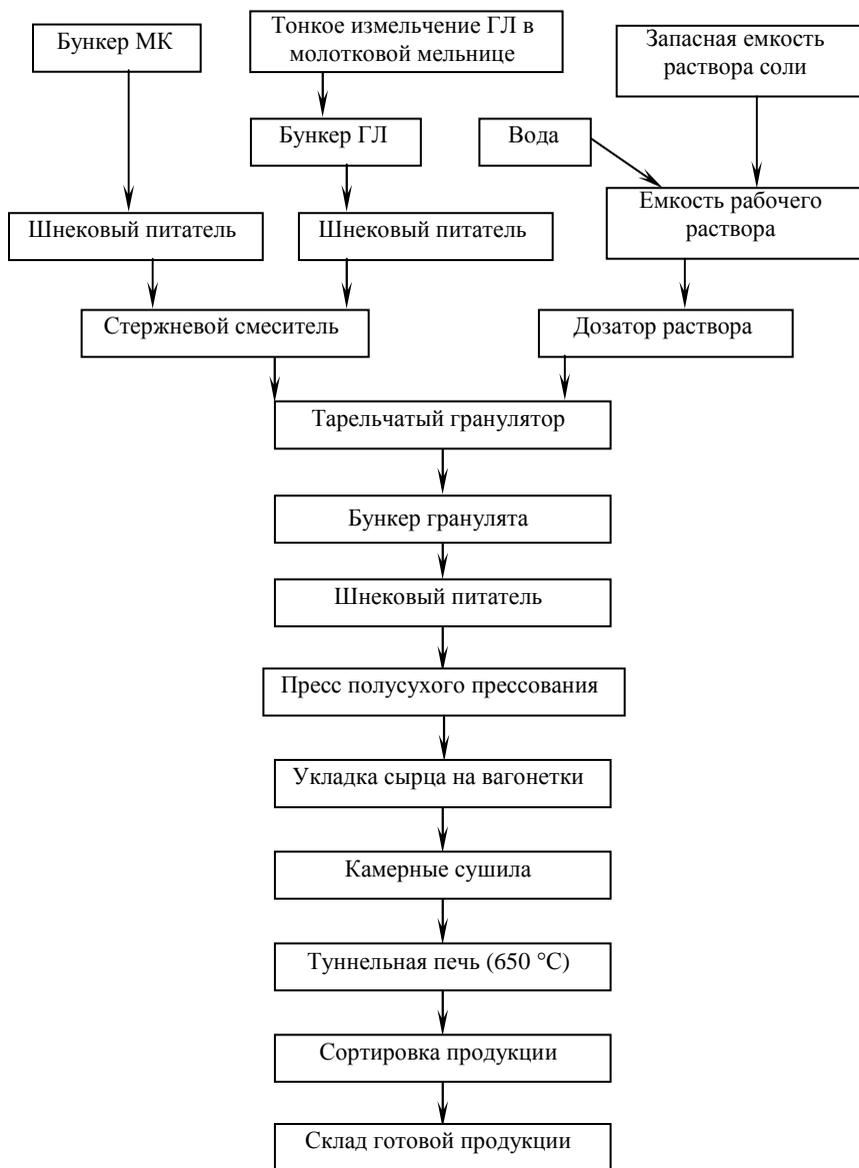


Рис. 4.2. Схема производства изделий из шихт на основе МК, ГЛ и раствора хлористой соли

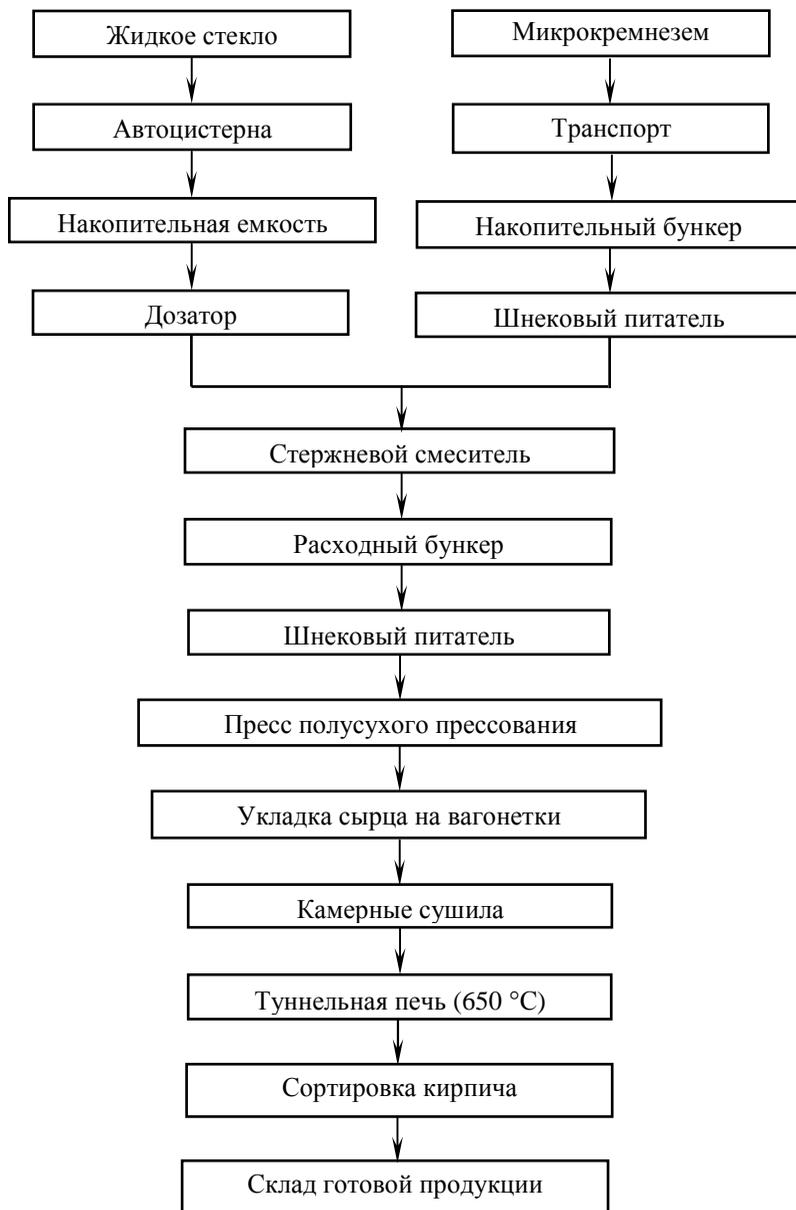


Рис. 4.3. Схема производства изделий из шихт на основе МК и ЖС

Таблица 4.1

Сравнительные показатели эксплуатационных свойств изделий, полученных по существующей и предлагаемым технологиям

Наименование показателей	Штучные изделия пластического формования		Штучные изделия полусухого прессования из экспериментальных сырьевых шихт		
	Керамический кирпич из Анзевинского суглинка	Керамический кирпич из экспериментальной шихты (МК+ЖС+В)	МК + ГЛ + водный раствор CaCl ₂		МК+ЖС
Температура обжига, °С	950...1000	650	950	650	650
Средняя плотность, кг/м ³	1900	875	1190	1240	1190
Предел прочности, МПа - при сжатии; - при изгибе	20 4,0	13,7 3,2	26,4 4,9	29,7 5,8	32,0 8,6
Масса кирпича, кг	3,7	1,7	2,3	2,4	2,3
Водопоглощение, %	13,7	52	25,9	26,7	31
Коэффициент размягчения	0,8	0,8	0,9	0,9	0,8
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,389	0,146	-	0,280	0,278
Морозостойкость, циклы	15	5	35	не менее 50	не менее 25
Кислотостойкость, %	-	98,27	-	94,51	98,65
Расход топлива на 1000 шт. усл. кирпича, кг	210...230	130...140	190...200	120..140	120...140

Примечание. Кислотостойкость изделий определена А.Д. Синегибской (БрГТУ) согласно с ГОСТ 473.1. Теплопроводность оценена по ГОСТ 7076–87 в Испытательном центре строительных материалов, изделий и конструкций «Сибстринэксперт» НГАСУ.

МК, ГЛ и добавки хлористой соли в качестве лицевых изделий, не производимых в настоящее время в регионе вследствие некондиционности местных глинистых пород.

Применение предлагаемой технологии позволяет снизить температуру обжига на 300...350 °С и существенно сократить расход условного топлива. Материалоемкость продукции при этом снижается на 35...40%.

4.3. Экономическая эффективность

Керамические предприятия г. Братска обладают низкой жизнеспособностью в условиях рыночных отношений. Одной из главных причин этого является закарбонизованность глинистого сырья, что обуславливает неоправданно высокие затраты на производство данного материала по порошково-пластическому методу, высокую себестоимость производства и, как следствие, высокие цены на производимую продукцию. Последнее в совокупности с отсутствием финансовых ресурсов у потенциальных потребителей привело к резкому снижению спроса на керамические изделия.

Так, объем производства БЗКМ при полной круглосуточной загрузке оборудования составляет 60000 тыс. штук условного кирпича в год. В 1996 г. оборудование было загружено на 30%, в последующие годы – еще в меньшей мере. Динамика объемов выпуска продукции по годам представлена на рис. 4.4.

С 1995 г. предприятие вынуждено реализовывать продукцию по цене ниже себестоимости. Отсутствие средств делает невозможным обновление основных фондов. Кризис неплатежей способствует увеличению кредиторской и дебиторской задолженности завода. В связи с этим встает вопрос поиска путей энерго- и ресурсосбережения.

Предлагаемое технологическое решение наиболее жизнеспособно при совместном сотрудничестве БЗКМ и БрАЗа. Керамическое предприятие, находящееся в сложном финансовом положении, получит возможность вернуться к законсервированным в настоящее время производственным мощностям, упростить технологию изготовления изделий, расширить производство конкурентоспособной продукции и снизить ее себестоимость, повысить рентабельность производства. БрАЗ решит проблемы с хранением и утили-

лизацией МК, а также получит дополнительную прибыль от реализации МК кирпичному заводу.

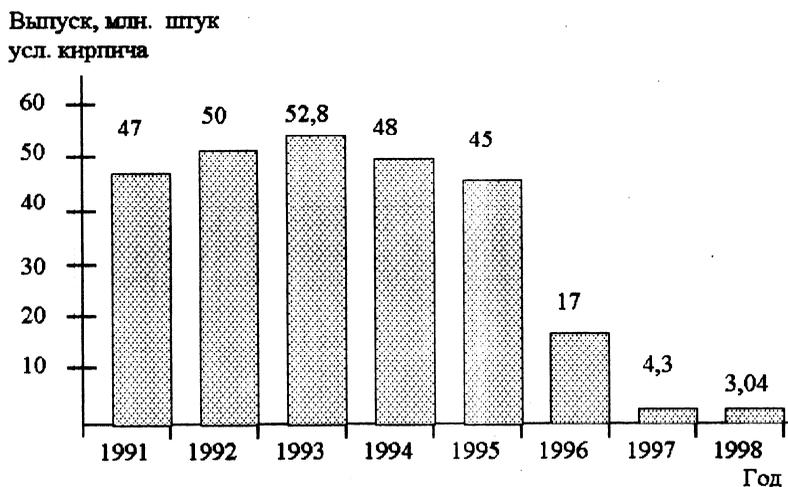


Рис. 4.4. Динамика выпуска продукции на Братском заводе керамических материалов

Экономический эффект от использования МК в качестве основного сырья для изготовления керамических изделий достигается за счет снижения затрат на добычу, сушку и измельчение сырья, а также благодаря сокращению затрат на обжиг.

В предлагаемом варианте одной из основных статей расходов являются затраты на перевозку сырья арендованным транспортом. Стоимость аренды транспортных средств рассчитана по расценкам ПЭО «Братскэнергостройтранспорт» за 1999 г. При этом для производства 8000 тыс. штук условного кирпича транспортные расходы составляют 542915,2 руб. при изготовлении изделий из МК и ЖС и 690758 руб. при изготовлении изделий из МК с добавкой глиежей и хлористой соли. Несмотря на увеличение транспортных расходов при доставке сырьевых компонентов с места их образования до места потребления, итоговая величина материальных затрат сокращается за счет резкого снижения материалоемкости изделий.

Наличие в МК равномерно распределенного «дарового» топлива, дополнительно поризующего черепок, позволит снизить затраты на обжиг. Выпуск предлагаемой продукции на БЗКМ приведет к сокращению расхода топлива и электроэнергии соответственно на 55% и 45% при изготовлении изделий полусухим прессова-

нием за счет устранения отдельных стадий технологического процесса и существенного снижения конечной температуры обжига. Общая себестоимость материала сократится на 35% по сравнению с себестоимостью выпускаемой продукции. Цена изделий с добавкой ЖС составит 750 руб. за 1000 шт. условного кирпича. Уже через 5 месяцев работы предприятие получит выручку, которая покроет все издержки, а при выпуске каждой дополнительной единицы сверх объема 4 млн шт. условного кирпича – будет получать прибыль.

Себестоимость продукции из композиции с добавкой глиежей и хлористых солей выше (1633 руб. на 1000 шт. условного кирпича) за счет прироста транспортных расходов. Следует отметить, что расчет выполнен для условного полнотелого кирпича. Высокая прочность керамической матрицы из предлагаемых масс позволяет изготавливать кирпич с большей пустотностью (чем принята на БЗКМ), что является резервом для дальнейшего снижения материалоемкости и себестоимости продукции.

Возможность получения лицевых изделий, а также высокие технико-экономические показатели предлагаемых материалов наряду со снижением материалоемкости делают их более конкурентоспособными на рынке строительных материалов (по сравнению с продукцией из глинистого сырья).

Таким образом, *для производителя отходов* предлагаемое техническое решение устраняет необходимость бюджетных платежей за образование и размещение МК, повышает рентабельность производства, *для потребителей отходов* – приводит к снижению себестоимости материалов (за счет перехода на техногенное органосодержащее сырье, устранения затрат на его измельчение и сушку, сокращения расходов на обжиг), расширению номенклатуры и повышению качества продукции.

4.4. Экологическая эффективность

Несбалансированность структуры промышленности Иркутской области с доминированием предприятий цветной металлургии, химических, нефте- и лесохимических производств привела к тому, что способность к самоочищению природной среды [121] практически исчерпана.

Остро встал вопрос гармонизации взаимодействия техники и биосферы. Акцент с производственной деятельности человека должен быть смещен на компенсирующую деятельность по устранению негативных последствий промышленного воздействия.

Загрязнение природной окружающей среды приводит к затратам следующих видов: затраты на предупреждение воздействия загрязненной среды на факторы человеческой жизни; затраты, вызванные воздействием загрязненной среды на реципиентов. К первой группе относятся затраты на сбор, удаление и захоронение отходов производства и потребления, включая и потери от отчуждения земель на организацию мест захоронения отходов. Затраты, вызываемые воздействием загрязненной среды на реципиентов, имеют место, главным образом, при загрязнении атмосферы, акустической среды населенных мест. Величина этих затрат определяется расходом на компенсацию негативных последствий воздействия загрязнений на людей и различные объекты.

Экологический ущерб представляет собой комплексную величину и определяется как сумма ущербов, нанесенных отдельными видами реципиентов в пределах загрязненной зоны (реципиенты – вода, воздух, почва, население, здания, сооружения). Основными источниками загрязнения атмосферы в ферросплавном производстве являются открытые и закрытые электродуговые печи. При этом образуется значительное количество пылевидных отходов и газообразных веществ, за выброс и хранение которых предприятие платит немалые суммы (рис. 4.5). Платежи БрАЗа за размещение шлама газоочистки кремниевого цеха представлены в табл. 4.2.

Таким образом, платежи за загрязнение представляют собой форму возмещения экологического ущерба от выбросов в атмосферу, от сброса загрязняющих веществ и размещение отходов в окружающей среде. Платежи возмещают затраты на восстановление природной среды и стимулируют деятельность предприятий по снижению или поддержанию выбрасываемых загрязнений в пределах нормативов.

Таблица 4.2

Плата за размещение шлама газоочистки за 1998 г.

Предприя- тие	Платежи, руб.				
	1 кв.	2 кв.	3 кв.	4 кв.	Итого
АО БрАЗ	150074,8	150074,8	150074,8	150074,8	600299,28

Плановые платежи в бюджет за размещение отходов в шламоохранилищах, млн.руб.

Количество образований МК, т/год

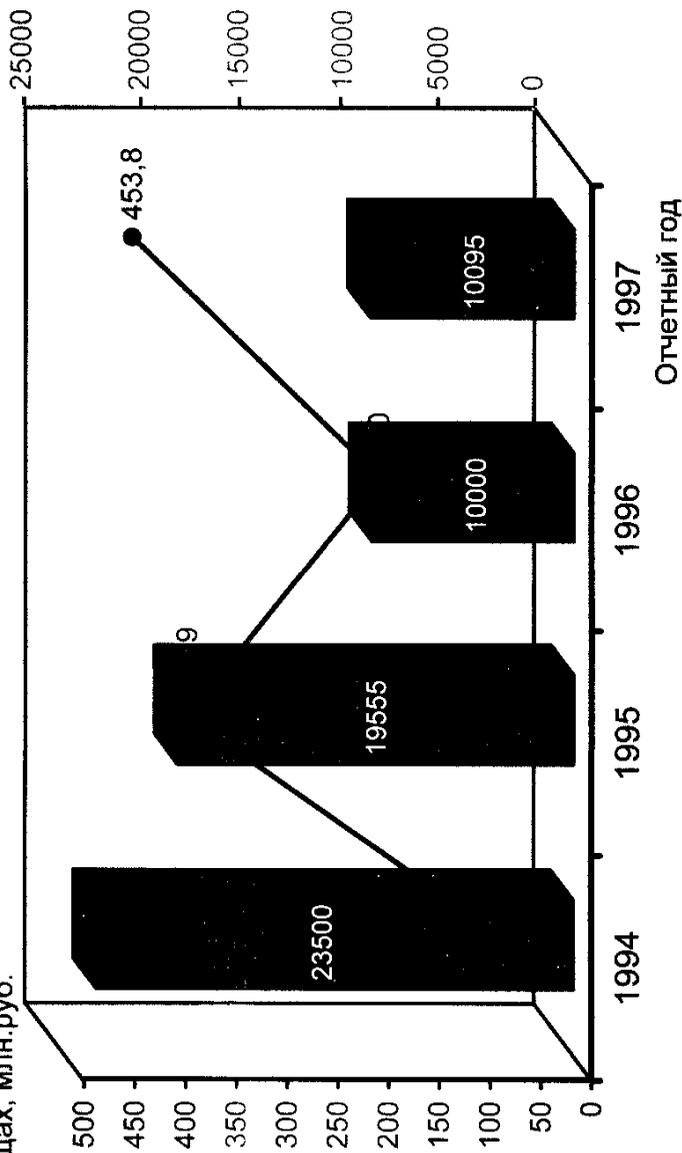


Рис. 4.5. Платежи БрАЗа за размещение микрокремнезема в шламоохранилищах по годам

Утилизация техногенных отходов – важная часть проблемы создания безотходных и малоотходных технологий.

МК таит в себе большой энергетический потенциал, который благодаря направленному технологическому воздействию может быть реализован в нужном направлении при синтезе керамического черепка. Применение МК в качестве основного сырья для стеновых штучных изделий способно обеспечить полную утилизацию отхода, образующегося на БрАЗе, и устранить необходимость в платежах за размещение МК в шламохранилищах (рис. 4.6).

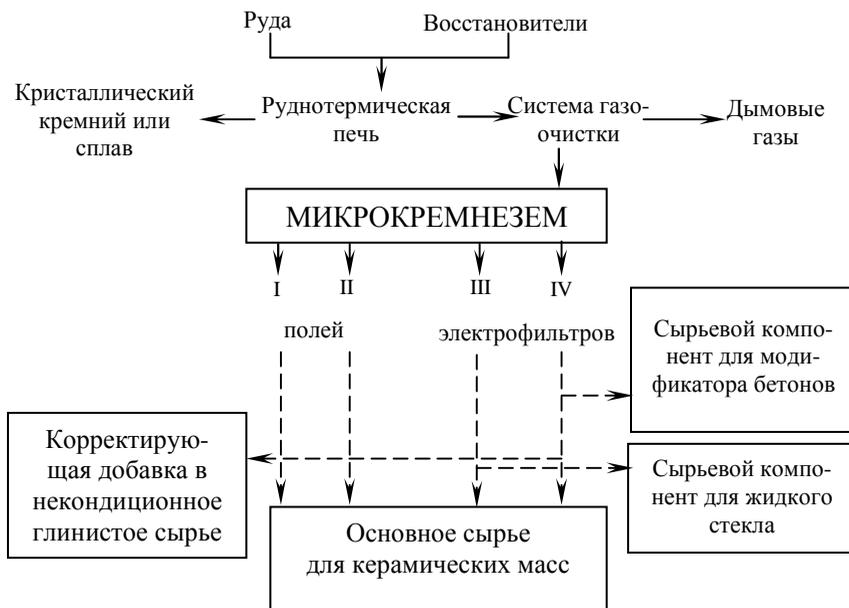


Рис. 4.6. Экотехнологическая схема кремниевого производства БрАЗа и эффективные области использования микрокремнезема

Результаты расчета предотвращенного экологического ущерба от использования МК при производстве керамических материалов представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

**Снижение экологического ущерба от применения МК
в производстве керамических изделий**

Наименование сырьевой смеси на основе МК	Расход МК, т	Размер платы за размещение в шламохранилищах, руб.
С добавкой ЖС	<u>2,478</u> 19824	<u>193,28</u> 1546240
С добавками глиежей и хлористой соли	<u>1,606</u> 12848	<u>125,26</u> 1002080

Примечание. Над чертой – величина показателя для производства 1 тыс. шт. усл. кирпича, под чертой – для производства 8000 тыс. шт. усл. кирпича.

Для потребителя экологическая эффективность предлагаемых технических решений по вовлечению МК в керамическое производство неразрывно связана с экологической чистотой продукции на основе отхода. Лабораторные исследования на возможность миграции солей тяжелых металлов в модельной среде проведены санитарно-гигиеническим отделом Центра госсанэпиднадзора (ЦГСЭН) г. Братска на натуральных образцах-кирпичах (табл. 4.4), изготовленных при опытно-промышленных испытаниях.

Таблица 4.4

Санитарно-химические показатели (МУ 2.1.674-97)

Концентрация элемента, мг/л	Значение по СанПиН 4630-88	Фактическое значение для изделий из шихты	
		МК+ГЛ+CaCl ₂	МК+ЖС
Медь	1,0	0,004	0,05
Свинец	0,03	0,027	0,01
Кадмий	0,001	Н/О	0,001
Цинк	1,0	Н/О	0,076
Сероводород	0,003	Н/О	–
Фтор	1,5	0,415	1,14
Никель	0,1	–	Н/О
Хром	0,05	–	Н/О

Полученные результаты подтвердили соответствие материала санитарно-гигиеническим требованиям СанПиН 4630-88.

Дополнительные исследования изделий в отделе радиационной гигиены ЦГСЭН г. Братска показали, что контролируемый ма-

териал имеет удельную эффективную активность 14,51 Бк/кг и относится к первому классу строительных материалов. В соответствии с критериями для принятия решения об использовании строительных материалов (Приложение А, ГОСТ 30108-94) изделия могут применяться в строительстве без ограничений.

Основные выводы

Анализ предлагаемых и существующих технологических схем производства керамических изделий показал, что для выпуска материалов низкотемпературного обжига необходима частичная реконструкция подготовительно-формовочного отделения.

МК должен поставляться потребителю в уплотненном состоянии, что резко снизит транспортные расходы и улучшит условия труда.

Замена глинистого сырья техногенным отходом – микрокремнеземом, наряду с уменьшением материалоемкости изделий, ведет:

- к устранению энергоемкой операции измельчения и высушивания сырья тангенциальной молотковой мельницей;
- использованию малоэнергоемкого полусухого способа прессования изделий;
- сокращению затрат на обжиг за счет наличия в отходе «дарового» топлива;
- существенному снижению конечной температуры термообработки.

В совокупности для предприятий-потребителей отходов замена глинистых пород техногенным сырьем обеспечивает снижение себестоимости материала, расширение ассортимента и увеличение рентабельности производства при повышении качества продукции.

Предлагаемая технология решает проблему бюджетных платежей за образование и размещение отходов (для предприятий, производителей отходов), а также способствует снижению экологической напряженности в регионе и освобождает от необходимости строительства новых шламохранилищ.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Некондиционность глинистых пород Сибири и соответственно низкое качество стеновых изделий на их основе обуславливают необходимость поиска путей энерго- и ресурсосбережения. Для промышленно развитых регионов возможно производство керамических изделий на основе дисперсного техногенного сырья, в частности микрокремнезема.

2. Микрокремнезем – отход производства кристаллического кремния и ферросплавов, который представляет собой дисперсный порошок с преобладающим размером частиц до 0,4 мкм, содержащий до 94% SiO_2 , преимущественно в аморфной форме. Кристаллическая фаза представлена кремнием и карборундом. По химическому составу МК БрАЗа относится к кислому сырью и отличается высоким содержанием органических примесей, в связи с чем его утилизация целесообразна в обжиговых технологиях в роли основного сырьевого компонента.

3. Низкие формовочные свойства МК обуславливаются склонностью сырца к трещинообразованию. Из рассматриваемого сырья возможно получение качественных керамических изделий только с применением специальных технологических приемов или корректирующих добавок. Разработанные составы и технологии изготовления стеновых материалов на основе МК в условиях пневматолитотермического или пневматолитового обжига обеспечивают получение кирпича, отвечающего требованиям ГОСТ 530-95 «Кирпич и камни керамические» и ГОСТ 7484-78 «Кирпич и камни керамические лицевые». Создание пневматолитотермических (пневматолитовых) условий происходит вследствие дегидратации при обжиге гидратных новообразований, направленно синтезированных в сырце. При использовании корректирующих добавок (глиежей и хлористой соли) снижены затраты на термообработку в связи с существенным понижением конечной температуры обжига. Альтернативным вариантом технологии для непластичного МК предусмотрено введение добавки жидкого стекла, полученного из МК, что делает возможным формование из пластичных масс.

4. Впервые показана возможность использования композиции из МК (77...59 мас.%) и ГЛ (23...41 мас.%) для производства стеновых керамических изделий с коэффициентом размягчения выше 1,0. Предложен способ изготовления гидратированной керамики,

включающий дополнительное увлажнение материала после обжига при 900...950 °С.

5. Установлена возможность получения стеновых керамических изделий на основе МК (58...17 мас.%) и ГЛ (42...83 мас.%) при температуре обжига 1000 °С. В этом случае материал характеризуется более высокой средней плотностью, прочностью при сжатии и меньшим водопоглощением в сравнении с образцами, обожженными при 900...950 °С. Способность к упрочнению во влажных условиях при этом теряется.

6. Для ускорения синтеза гидратных новообразований в сырце предусмотрено введение в шихту хлорида натрия или кальция. Показано сильное минерализующее действие последних. Ввод до 3 мас.% хлористой соли в смесь, содержащую 70% МК и 30% ГЛ путем подачи водного раствора хлористых солей в шихту на тарельчатом грануляторе улучшает качество формовки, снижает водопоглощение изделий, повышает прочность сырца, высушенного полуфабриката и готовых изделий.

7. Установлено, что введение хлорида натрия или кальция в количестве 3 мас.% в смесь на основе МК и ГЛ снижает температуру разложения CaCO_3 до 500...550 °С, что приводит к синтезу волластонита при низких температурах 600...650 °С и формированию прочного морозостойкого черепка.

8. Сравнительный анализ морозостойкости образцов, обожженных при температурах 650 и 900 °С, с добавками солей доказывает приемлемость низкотемпературного обжига изделий. Так, материал с добавкой NaCl, обожженный при 650 °С, имеет морозостойкость 50 циклов, с добавкой CaCl_2 – 120 циклов, тогда как при 900 °С этот показатель равен 35 и 50 циклам соответственно.

9. Установлена возможность получения керамических изделий из композиций на основе МК и ЖС с регулируемой плотностью, которая обеспечивается введением различных количеств ЖС (8...23 мас.%) и использованием различных методов изготовления изделий (полусухим прессованием, формованием из пластичных масс и вспучиванием).

10. Выявлено, что в образцах на основе МК и ЖС, термообработанных при 500...650 °С, происходит кристаллизация кристобалита, что обеспечивает формирование водостойкого прочного материала с прочностью при сжатии образцов полусухого прессования до 39 МПа и пластического формования – до 18 МПа.

11. Установлено, что термообработка при 650 °С вышеназванного материала полусухого прессования позволяет получить стеновые изделия М300 со средней плотностью 1190 кг/м³ и маркой по морозостойкости F35. Изделия характеризуются высокой кислотостойкостью (98,65%) и низкой теплопроводностью (0,278 Вт/(м · °С).

12. Установлено, что материал пластического формования после термообработки при 650 °С водостоек, имеет среднюю плотность 875 кг/м³ и прочность при сжатии до 13 МПа, что делает возможным его использование в качестве матрицы для дальнейшей поризации путем ввода выгорающих добавок (опилок в количестве до 20% от массы МК) и получения теплоизоляционных изделий М 600 с теплопроводностью 0,105 Вт/(м · °С).

13. Показана возможность получения особо легкого заполнителя, отвечающего требованиям ГОСТ 9757-90, с морозостойкостью 15 и 25 циклов на основе МК, щелочи и добавки высококальциевой золы-унос путем синтеза цеолитоподобных минералов при температуре термообработки 300...400 °С.

14. Замена глинистого сырья на техногенный отход (МК) обеспечивает снижение себестоимости материала, расширение ассортимента и увеличение рентабельности производства при повышении качества продукции, а также способствует снижению экологической напряженности в регионе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Снитко Ю.П. и др. Производство ферросилиция: Справочник / Под. ред. Ю.П. Снитко. – Новокузнецк, 2000. – 426 с.
2. Tamaskovics N. A. hazai ferrötvetzetgyartás néhány környezetvédelmi kérdése // *Bangaszati es Kohaszati Zapok, Kohaszat.* – 1988. – V.121. – № 1. – Н. 21-28.
3. Гершанович Г.Л., Жилкина М.Г., Мелентьев В.Ю. Добавка микрокремнеземистых отходов ЭТЦКК БрАЗа в строительные растворы и другие цементные композиции. Отчет о НИР по теме №7. Инв. № ОИСМ УП-1068, Братск, 1990. – 94с.
4. Kirkbrid T.W., Helland S. Condensed silica fume in concrete / *Federation Internationale de la Precontrainte, London, 1988.* – 32 с.
5. Каприелов С.С. Шейнфельд А.В., Газизулин В.М., Воронов Ю.Н. Эффективный путь утилизации ультрадисперсных продуктов газоочистки печей// *Сталь, 1992.* – №5. – С.83-85.
6. Батраков В.Г., Каприелов С.С., Шейнфельд А.В. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства // *Бетон и железобетон, 1989.* – № 8. – С. 24-25.
7. Каприелов С.С. Шейнфельд А.В., Твердоступов А.И., Телков Ю.Ф. Использование отходов производства ферросплавов // *Шахтное строительство. 1990.* – №9. – С.26-28.
8. А.с. № 1323545 С 04 В 28/08 Шикирянский А.М., Фомин Г.С., Погорелов М.А., Рысс М.А., Косачев Е.А. Строительный раствор.
9. А.с. № 637358 С 04 В 13/02 Милованова Р.Г., Семенова В.Н., Чупина А.И. Строительный раствор.
10. А.с. № 637359 С 04 В 13/06 Милованова Р.Г., Минева В.Е., Чупина А.И. Строительный раствор.
11. А.с. № 1315415 С 04 В 12/04 Шпирько Н.В., Чумак Л.И., Брынзин Е.В. Жаростойкое вяжущее.
12. Овчаренко Г.И., Плотникова Л.Г., Францен В.Б. Оценка свойств зол углей КАТЭКа и их использование в тяжелых бетонах. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1997. – 149 с.
13. Алехин Ю.А. Зарубежный опыт использования отходов в производстве строительных материалов // *Промышленность строительных материалов. Серия 11. Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды: Экспресс-информация. Отечественный опыт.* – М.:ВНИИЭСМ, 1987. – Вып. 9. – С. 3...4.

14. Трофимов Б.Я., Жуков И.В., Башев, В.А., Капкин М.М. Использование отхода производства ферросилиция// Бетон и железобетон. – 1987, №4. – С. 39

15. Renner J. Silica fume: a candid closeup of an important new admixture // Concrete products. – 1986. – Vol. 89. - № 10. – Р. 26 – 27.

16. А.с. №1255613 С 04 В 40/00 Глушков В.Т., Григорьева К.Т., Тычинин В.П., Мостовой Ф.И. Способ приготовления бетонной смеси.

17. Горбунов С.П., Зинов И.А. Высокопрочный бетон с добавкой микрокремнезема// Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1990, №9. – С. 55-58.

18. Silos fume and concrete/ Indian Concrete Journal - 1985. – №8. – Р. 197-198, 203.

19. А.с. №1265173 С 04 В 28/04 // С 04 В 18/08, 24/18 Братчиков В.Г., Выродов В.И., Ильин В.А., Москаленко С.Б. Бетонная смесь для изготовления изделий по касетной технологии.

20. А.с.№ 952813 С 04 В 23/00 Альметьев А.Ш., Жадановский Б.В., Козлов Е.Д., Литвак Л.А., Фуников А.Г., Харламов В.А., Шпринц В.Я. Бетонная смесь.

21. Feldman R. F. The effect of sand/ cement ratio and silica fume on the microstructure of mortars // Cement and concrete research, - 1986.-Vol. 16. – Р. 31-39.

22. Malhotra V.M.// Concrete Intern. - 1984. - V. 6. №4. - Р.19-24.

23. Kuboyama K., Nakano S.// Rev. 39. Gen. Meet. Cem. Assoc. Jap. Techn. Sess., Токуо, 15-17 Мау, 1985. – Р. 168-171.

24. А.с. № 1291584 С 04 В 38/00 Свидерский В.А., Шило А.Е., Пашенко Е.А., Чирикалов И.И., Сидоренко А.И. Керамическая масса.

25. А.с. № 962262 С 04 В 35/14,35/80 Миронюк И.Ф., Чуйко А.А., Хома М.И., Кислый П.С., Хабер Н.В., Остафийчук Б.К. Керамический материал.

26. А.с. № 381647 С 04 В 35/14, 1971. Карпинос Д.М., Грошева В.М., Зильберберг В.Г., Михашук Е.П., Кирьянова И.Е. Огнеупорный материал.

27. А.с. № 2020140 С 04 В 33/00 Кашкаев И.С. и др. Сырьевая смесь для изготовления глиняного кирпича (ее варианты).

28. А.с. № 623843 С 04 В 35/14, 1976. Карпинос Д.М., Рутковский А.Е., Кондратьев Ю.В., Ивашин А.А. и др. Керамический материал.

29. А.с. № 1791420 С 04 В 30/00 Андреевская Д.Д., Братчиков В.Г., Федорова И.А., Севастьянова Н.П., Клочко Л.Ф., Карнаухов В.Н. Масса для изготовления керамических изделий.

30. ДЕ 2213231 С3 С 04 В 21/04 Kurz, Fredrik Wilhelm Anton, Dr., Lidingo (Schweden)// Verfahren zur Herstellung von gebrannten Blahton - Produkten. 19.03.71.

31. Лохова Н. А., Макарова И. А., Патраманская С. В. Керамические материалы из дисперсных отходов БрАЗа / Резервы производства строительных материалов: Межвуз. сб. трудов, Барнаул, 1999. – С.144-148.

32. Пак Н.В., Артемов Л.Н., Макаров Л.М., Производство золокерамического камня из золы Томь-Усинской ГРЭС.// Энергетическое строительство. – 1990. – №3. -38 с.

33. А.с. № 1381104 С 04 В 28/24, 14/38, 18/14 Шпирько Н.В., Чумак Л.И., Татаренко В.И. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционных материалов.

34. А.с. № 1268538 С 04 В 28/24 Шпирько Н.В., Дибров Г.Н., Шостак С.Л., Кабаченко Б.А., Чурилов В.В., Нестеровский С.Г. Теплоизоляционная композиция.

35. Патент 4071369, F. W. Kurz, H. Rudmark/ Method of manufacturing porous ceramic products by reacting flue gas dust and filter dust with claes of the like, such as expanded clay/ США. – 1978.

36. Шпирько Н.В., Чумак Л.И. Теплоизоляционные материалы на основе перлита с использованием отходов промышленности // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1989. – № 10., С. 62...66.

37. А.с. № 1479435 С 04 В 14/22 Беляева И.А., Кисиленко Н.Г., Голозубов О.А., Братчиков В.Г., Севастьянова Н.П., Клочко Л.Ф. Сырьевая смесь для изготовления легкого заполнителя.

38. А. с. № 1250535 С 04 В 14/12. Братчиков В. Г., Выродов В.И., Попов В. М., Селиванов И. И. Способ изготовления легкого заполнителя.

39. Патент РФ № 2086517 МКИ⁶ С 04 В 35/14,35/16. Тацки Л.Н., Лохова Н.А., Гершанович Г.А., Сеничак Е.Б. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий // Бюл. Откр. Изобр. – 1997. - № 22.

40. Климанова А.Ф. Производство железобетонных плит с использованием различных отходов (по материалам симпозиума финской фирмы АО Ракеннусвалмисте на выставке “Стройинду-

стрия-87"). // Экспрессинформация. Сер.20. Сырьевые ресурсы отрасли, охрана окружающей среды. Зарубежный опыт. –М.: – ВНИИЭСМ, 1978. – Вып.16. – С.5-6.

41. Тренина Л.И., Суркова Е.И. Применение ферропыли в производстве силикатного кирпича // Использование отходов и побочных продуктов для изготовления строительных материалов, изделий и конструкций: Обзорная информация. – М.: ВНИИЭСМ, 1975. – Вып. №4. – С.17.

42. Трофимов Б.Я., Горбунов С.С., Крамар Л.Я. и др. Использование отхода производства ферросилиция. //Бетон и железобетон. – 1987. – №4. – С. 39-41.

43. Вахтомин Е.Л., Алферов Ф.А., Лозотовский М.А. и др. Новая добавка в технологии бетона – пульпа сулькрем //Бетон и железобетон. – 1990. – № 2. – С. 40-41.

44. Протодяконов М.М., Тедер Р.И. Методы рационального планирования экспериментов. – М.: Наука, 1970. – 76 с.

45. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Газизулин В.М., Воронцов Ю.Н. Эффективный путь утилизации ультрадисперсных продуктов газоочистки печей. // Сталь. – 1992. – №5. – С.83...85.

46. Атласов А.Н., Генцлер И.В., Попов Б.Н. Способ обработки данных, полученных по методу рационального планирования эксперимента // Виброударные процессы в строительном производстве. – Новосибирск, 1986. – С.63–67.

47. Шпирько Н.В., Чумак Л.И. Пенообразователь для алюмосиликатных и силикатных самотвердеющих масс с щелочным отвердителем // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1990. - №8. – С.56...59.

48. Снитко Ю.П., Плюхин С.Б., Павлов С.Ф., Степанов В.И., Сердюков С.П. Утилизация сухой пыли от производства ферросилиция. / Совершенствование производства ферросилиция: Материалы заводской научно-технической конференции. – Новокузнецк. – 1997 г. – Вып.3. – С.349–360.

49. Канаев Ю.П., Павлов С.Ф., Гребенев В.С., Долин М.М. Опыт разработки оборудования и технологии подготовки и переработки технологических отходов, образующихся при производстве ферросилиция. Совершенствование производства ферросилиция: Материалы заводской научно-технической конф. г. Новокузнецк. – 1997. – Вып. 3. – С.371.

50. Патент США № 4309216, МКИ С 22 В 1/08. Формованная моношихта низкой плотности для производства кремния и ферросилиция.

51. Соломатов В.В., Боберь Е.Г., Сайфаров Я.Ю. - В кн.: Новые металлургические технологии и оборудование. - Новосибирск: Наука, 1988. - С. 4 - 5.

52. Утилизация пылей и шламов в черной металлургии/ Толочко А.И., Славин В.И., Супрун Ю.М., Хайрутдинов Р.М. - Челябинск: Металлургия, 1990. - 152 с.

53. Зельберг Б.И., Черных А.Е., Елкин К.С. Шихта для электротермического производства кремния. - Челябинск: Металлургия, 1994. - 320 с.

54. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производств ферросплавов: Учебник для вузов. - М.: Металлургия, 1988. - 787с.

55. Патраманская С.В. Строительные материалы пониженной средней плотности на основе микрокремнезема: Автореф. дис... канд. техн. наук / Томск: ТГАСУ. - 2001. - 29с.

56. Братченко В.П., Копырин И.А., Булыгин И.Ф., Ефимов А.Л. - В кн.: Совершенствование технологий ферросплавов. - М.: Металлургия, 1981. - С. 37-41.

57. Yang Huamin // Shanghai Jinshu - Sangai Metals. - 1994. - №4. - Р. 33-37.

58. Хитрик С.И., Ем А.П., Литвиненко А.И. и др. Выплавка 45%-ного ферросилиция на брикетированной шихте //Сталь. - 1966. - №12. - С. 1108,1109.

59. Савельев И.М., Страхов В.М., Меркуленко Л.С. и др. // Черметинформация. Сер. 5. - 1969. - № 3. - С. 3-6.

60. Деханов Н.М. Кравченко В.А., Киссин Д.А. Выплавка 75%-ного ферросилиция на брикетированной шихте // Сталь. - 1970. - № 10. - С. 912-914.

61. Чайченко А.А., Деханов Н.М., Кравченко В.А. и др. // Черметинформация. Сер. 5. - 1971. - № 3. - С. 3-10.

62. Чайченко А.А. Кравченко В.А. Исследования возможности производства ферросилиция из окускованных хвостов обогащения железистых кварцитов//Сталь, 1971. - № 10. - С. 915.

63. Чайченко А.А., Кравченко В.А., Цылев Л.М., Гармаш Г.С. Особенности восстановления окислов Fe при выплавке ферросили-

ция на брикетах из железистых кварцитов и газового угля //Сталь, 1974. – №12. – С. 1099-1103

64. Серов Г.В., Мизин В.Г., Кошкин Г.А. и др. Применение окатанной шихты при выплавке 75%-ного ферросилиция// Сталь, 1976. – № 10. – С. 913-916.

65. Братченко В.П., Копырин И.А.// Производство ферросплавов, 1988. – № 8. – С. 8.

66. Dvorsky J., Ranostaj J., Lucky G., Medvecky J. Hutnicke listy. – 1987. – P. 766-771.

67. А.с. №1087485 С 04 В 15/06 Шикирянский А.М., Рысс М.А., Ерастова Т.В. Сырьевая смесь для изготовления силикатного кирпича.

68. Волынкина Е.П., Кудашкина С.А., Машинский В.М. Брикетирование пылей и отсевов как способа получения кондиционного сырья и продукции в производстве ферросилиция / Совершенствование производства ферросилиция: Материалы заводской НТК. – Новокузнецк. – 1997. – Вып.3. – С.367 – 370.

69. Qiu Zhuxiau Production of Al-Si-Fe alloy for deoxidizer in steelmaking// Viii. Electrochem. – 1991. – V.7, №7. – P. 317, 318.

70. Рысс М.А. Производство ферросплавов. - М.: Metallurgy, 1985. - 344 с.

71. Суханов М.А., Ефимов С.Н., Долгополов Н.Н., Жуков Н.Ю. Новые пути использования отходов металлургической и энергетической промышленности в технологии вяжущих // Строительные материалы. – 1991 г. - №7. – С.22...23.

72. Эйдельман А.П.//Бюл. ин-та “Черметинформация”, 1982. – № 1. – С. 28-37.

73. Волкова О.Е. Стеновые материалы на основе глиежей и микрокремнезема: Автореф. дис... канд. техн. наук. / ТГАСУ-Томск, 2000. - 22 с.

74. Шарова В.В., Лохова Н.А., Подвольская Е.Н., Сеничак Е.Б. Зола от сжигания Ирша-Бородинских углей и микрокремнезем как сырье для производства строительных материалов // Известия вузов. Строительство. - 1999. - № 4 - С. 55-59.

75. Никифоров К. А., Жадамбаа Ц., Хантургаева Г. И., Цыремпилов А. Д. Теория и парогазовая технология получения силикатной керамики. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. – 176 с.

76. Садунас А.С. Восстановительно-окислительный обжиг строительной керамики и его значение. Дис... д.т.н. / ВНИИтеплоизоляция. – Вильнюс, 1971, 336 с.

77. Садович М.А., Гершанович Г.Л., Лемперт В.Г. Опыт Братскгэсстроя в исследовании и внедрении новых технологий использования промышленных отходов.// Проблемы экспериментальной зоны чрезвычайной экологической ситуации, пути и способы их решения: Сборник докладов межрегиональной научно-практ. конф. - Братск. – 1996. – С. 202 -210.

78. Широков Ю.Г., Дубынин Д.М. Отчет о результатах договорной НИР: Гигиеническая оценка отходов производства кристаллического кремния как компонента строительных материалов. – Братск. – 1991. – 31 с.

79. Садович М.А., Мартинес А.М., Брюханов Г.В. Применение богучанских глиежей в гидротехническом бетоне // Гидротехническое строительство. -1988. - N 5.-С.53-56.

80. Садович М.А., Шляхтина Т.Ф., Лохова Н.А., Волкова О.Е. Выбор оптимального направления использования глиежей Богучанского месторождения // Актуальные проблемы материаловедения: Матер. Всеросс. НТК. – Томск. – 1998. – С.59.

81. Патент РФ № 2056353 МКИ С 04 В 28/04. Карнаухов Ю.П., Шарова В.В. Способ получения жидкого стекла // Бюл. Откр. Изобр. – 1996. – № 8

82. Удодов Ю.Н., Боровский В.М., Семак Ю.К. и др. Переход к устойчивому развитию – единственный путь существования человеческой цивилизации / Решение проблемы охраны окружающей среды и рационального использования ресурсов в Иркутской энергосистеме: Тез. докладов регионального научно-технического совещания. - Иркутск: ИрГТУ, 1996. – С. 8 - 11.

83. Сайбулатов С.Ж., Сулейменов С.Т., Ралко А.В. Золокерамические стеновые материалы. – Алма-Ата, 1982. –292 с.

84. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. Структурообразование и тепловая обработка/ А.В. Нехорошев, Г.И. Цителаури, Е. Хлебионек, Ц. Жадамбаа; Под общ. ред. А.В. Нехорошева. – М.: Стройиздат, 1991. – 488 с.

85. Лиюкумович Л.М. Обжиг кирпича с водяным орошением в зоне высоких температур // Строительные материалы. – 1959. – №5. – С. 23-25.

86. Боженков П.И., Глибина И.В., Григорьев Б.А. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности. – М.: Стройиздат, 1986. – С. 79-99.

87. Беркман А.С., Мельникова И.Г. Структура и морозостойкость стеновых материалов. – Л.: Госстройиздат, 1962. – С. 142.

88. Умарова М.Ш., Нудельман Б.И., Валищев Р.Л., Гашнова О.Г. Кирпич на основе барханного песка // Строительные материалы. – 1988. – №7. – С. 4-5.

89. Нудельман Б.И. Хлорирующий обжиг извести. – Ташкент: Мехнат, 1989. – С. 414-415.

90. Лохова Н.А., Макарова И.А., Волкова О.Е. Влияние температуры обжига на свойства изделий, полученных на основе глиежей и микрокремнезема// Современные проблемы строительного материаловедения: Тез. докл. международной научно-технич. конф. – Пенза. – 1998. – С. 115.

91. Лохова Н.А., Волкова О.Е. Стеновые керамические материалы на основе глиежей и микрокремнезема// Известия вузов. Строительство. – 1999. – №2-3. – С. 62-65.

92. Лохова Н.А., Макарова И.А., Сеничак Е.Б. Разработка оптимального способа изготовления стеновой керамики на основе высококальциевой золы / Ресурсо- и энергосберегающие технологии в производстве строительных материалов: Материалы международной НТК в 3 ч. – Новосибирск: НГАС. – 1997. – Ч. 3. – С.14-15.

93. Патент РФ №2130912 МКИ⁶ С 04 В 35/14, 35/16 Сырьевая смесь и способ изготовления стеновых керамических изделий. М.А. Садович, Н.А. Лохова, О.Е. Волкова, Е.И. Яковлев// Бюл. Открыт. Изобр. –1999. - № 15.

94. Методические указания по дисперсному анализу многофакторного эксперимента. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1980. – 29 с.

95. Патент РФ № 2151122 МКИ⁷ С 04 В 35/00, 35/14 Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий. Лохова Н.А., Волкова О.Е., Минеева Н.В., Грибачева Н.Н. // Бюл. Открыт. Изобр. –2000.- № 17.

96. Макарова И.А., Самарин Ю.А., Лохова Н.А. Использование микрокремнезема для изготовления золосиликатного кирпича / Современные проблемы строительного материаловедения: Мате-

риалы международной научно-техн. конф. – Самара: СамГАСА. – 1995. – Ч.3. – С.47-48.

97. Бетиков И.Е., Якимов Д.Т., Леках И.А. Применение хлористых солей при агломерации глинистых пород. // Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей: Техническая информация ВНИИЭСМ. – М.: ВНИИЭСМ, 1971. – Вып.1. – 64 с.

98. Альперович И.А., Одинцов Р.Н. Исследование химического метода обезвреживания карбонатных включений в производстве керамического кирпича. // Технические и технологические исследования в области керамических стеновых изделий и дренажных труб: Сборник трудов № 57 (85). – М.: ВНИИстром, 1985, С.20...28.

99. Нудельман Б.И. Энергосберегающая низкотемпературная технология цемента. – Ташкент: Мехнат, 1989. – 364 с.

100. Варламов В.П., Жукова Э.М. Влияние низковязких минерализаторов на свойства керамических материалов. // Строительные материалы.- 1985. -№10. – С.22.

101. Barta R. O reakcich v tuhen stavu // – Silikaty. – 1959. – № 3. – s. 23-25.

102. Черняк Л.П., Лобасова Т.М. Структурообразование и свойства глин с добавкой фторида натрия. // Стекло и керамика. – 1976. - № 2. –С.18-20.

103. Клюковский Г.И. Общая технология строительных материалов. – М.: Высшая школа, 1976. –С.204.

104. Дё И.М., Сулейменов С.Т., Сайбулатов С.Ж., Кулбеков М., Бачилова Н.В. Влияние щелочных добавок на фазовые превращения при обжиге зологлиняных материалов. // Строительные материалы. – 1985. - №9.- С.27-28.

105. Петрова Г.П., Володина Н.Н., Мазова О.В., Орловская В.Н. Исследование возможности получения кирпича из отходов углеобогащения Череповецкого МЗ способом полусухого прессования. // Сб. тр. ВНИИСТРОМ. –1984. – Вып. 51 [79]. – С.41- 49.

106. Соколова С.Е., Ашмарин Г.Д. и др. Фазовые превращения при обжиге и способ получения пресспорошков из мергелистых глин при полусухом прессовании кирпича. // Сб.тр. ВНИИСТРОМ. –1985. – Вып. 57 [85]. – С.29-34.

107. Альперович И.А. Химический метод обезвреживания карбонатных включений // Сер.4. Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. Экспресс-информация ВНИИСТРОМ. Отечественный опыт. -М.: ВНИИСТРОМ, 1985. – Вып.8. - С.2-3.

108. Лохова Н.А., Макарова И.А., Волкова О.Е., Рубайло И.С. Низкотемпературная технология приготовления керамических изделий./ Нетрадиционные технологии в строительстве: Матер. междунар. семинара. – Томск.- 1999. – Ч.2. – С.132.

109. Волкова О.Е., Лохова Н.А., Макарова И.А., Рубайло И.С. Особенность фазового состава и свойств керамического материала на основе микрокремнезема и глиежей. // Известия Вузов. Строительство. – 2000. – №7-8. – С.52-56.

110. Патент №2128633 МКИ⁶ С 04 В 28/26. Радина Т. Н., Карнаухов Ю. П., Невмержицкий И. П., Евсин А. В., Сазонов Д. С. Сырьевая смесь и способ получения теплоизоляционного материала. Бюл. Откр. Изобр. – 1999. – №10.

111. Глебов М.П., Лохова Н.А., Шарова В.В., Патраманская С.В. Использование техногенных стоков целлюлозного производства при изготовлении стенового материала полусухого прессования// Известия вузов. Строительство. – 2001. – №1. – С.49-53.

112. Глебов М.П., Лохова Н.А., Патраманская С.В. Технологические и экономические аспекты производства стеновых изделий на основе микрокремнезема// Композиционные строительные материалы. Теория и практика: Сборник научных трудов международной научно-техн. конф. – Пенза: ПГАСА и ПДЗ, 2000. - Ч.1.- С. 61-62.

113. ГОСТ 2694-78 Изделия пенодиатомитовые и диатомитовые теплоизоляционные. Технические условия.

114. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М.: Высшая школа, 1989. – С.177.

115. Патент №2148043 МКИ⁷ С 04 В 18/10. Радина Т. Н., Карнаухов Ю. П., Евсин А. В., Сазонов Д. С., Ульянов Д. В. Сырьевые смеси и способ получения безобжигового легкого заполнителя. Бюл. Откр. Изобр. – 2000. – №12.

116. Патраманская С.В., Глебов М.П., Лохова Н.А. Вспученные материалы на основе жидкого стекла и микрокремнезема// Надежность и долговечность строительных материалов и кон-

струкций: Материалы II международной научно-техн. конф. – Волгоград. – 2000. – С. 54-55.

117. Патраманская С.В., Самчук Н.А., Решетникова С.А.// Получение легкого пористого материала на основе жидкого стекла/ Материалы XXI НТК БрГТУ. – Братск: БрГТУ, 2000. - С. 216.

118. Тацки Л.Н., Лохова Н.А. Определение прочности отдельных гранул керамзита. Информационный листок №58-91. ЦНТИ, Новосибирск: ЦНТИ, 1991. – 4 с.

119. Роговой М.И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики. Учебник для вузов. – М.: Стройиздат, 1974. – 315с.

120. Книгина Г.И., Тацки Л.Н., Кучерова Э.А.. Современные физико-химические методы исследования строительных материалов. (Термический анализ. Методы изучения пористой структуры). Учебное пособие. – Новосибирск: Изд. НИСИ им. В.В. Куйбышева, 1981. – С. 81.

121. Иркутск и Иркутская область. Атлас / Под ред. В.Г. Шотского. – М.: Федеральная служба геодезии и картографии России, 1997. – 48 с.

122. Илюхин В.В., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н., Бакшуттов В.С. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия. – М.: Наука, 1979. – 184 с.

123. Удачкин И.Б. Активные кремнеземистые компоненты как интенсификаторы производства автоклавных материалов и изделий. Дис... д.т.н. – Киев. – 1986. – 311 с.

124. Природные цеолиты России: Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды / Природные цеолиты России: Тез. Респуб. совещания. – Новосибирск. – 1992. – Т.1 – 171 с.

125. Усанова Е.Л. Исследование процессов фазообразования и структурных изменений в кремнистых породах при их термической обработке // Пути повышения эффективности производства искусственных пористых заполнителей: Сб. трудов. – М.: ВНИИ-ЭСМ, 1985. – Вып. 55 (83). – С. 61-73.

126. Гальперина М.К., Грум-Гржимайло О.С., Митрохин В.С., Тарантул Н.П. Синтез волластонита из трепела // Стекло и керамика. – 1982. - №2. – С. 16-17.

127. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.: Высшая школа, 1966. – 463 с.

128. Иваненко В. Н. Строительные материалы и изделия из кремнистых пород. – Киев: "Будівельник", 1978. – 120 с.

**УРАВНЕНИЯ РЕГРЕССИИ ЗАВИСИМОСТЕЙ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
ИЗДЕЛИЙ ПОЛУСУХОГО ПРЕССОВАНИЯ
ИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ШИХТЫ (МК+ГЛ)**

1. Предел прочности при сжатии:

$$Y_1 = 8,8 - 0,117x_1 + 0,9x_2 + 3,72x_3 + 2,43x_4 - 4,35x_1^2 + 2,7x_2^2 + 2,05x_3^2 - 0,2x_4^2,$$

корреляционное отношение – 0,942;

критерий Фишера – 28,6;

статистическая ошибка описания – 2,12%.

2. Средняя плотность материала:

$$Y_2 = 1,207 - 0,045x_1 + 0,027x_2 + 0,002x_3 + 0,022x_4 - 0,005x_1^2 + 0,02x_2^2 - 0,01x_3^2 - 0,01x_4^2,$$

корреляционное отношение – 0,955;

критерий Фишера – 5,892;

статистическая ошибка описания – 1,27%.

3. Водопоглощение:

$$Y_3 = 33 - 2,33x_1 - 2x_2 - 0,667x_3 + 1,33x_4 - x_1^2 + x_2^2,$$

корреляционное отношение – 0,937;

критерий Фишера – 5,161;

статистическая ошибка описания – 2,72%.

4. Коэффициент размягчения:

$$Y_4 = 1,41 + 0,16x_1 + 0,145x_2 - 0,13x_3 - 0,015x_4 + 0,15x_1^2 + 0,078x_2^2 - 0,44x_3^2 - 0,052x_4^2,$$

корреляционное отношение – 0,964;

критерий Фишера – 5,216;

статистическая ошибка описания – 0,47%.

Приложение 2

УРАВНЕНИЯ РЕГРЕССИИ ЗАВИСИМОСТЕЙ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ ПОЛУСУХОГО ПРЕССОВАНИЯ ИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ШИХТЫ (МК + ГЛ + ХЛОРИСТАЯ СОЛЬ)

1. Средняя плотность обожженных образцов:

– с добавкой NaCl

$$y_1 = 1,244 - 0,047x_1 - 0,014x_2 - 0,002x_3 - 0,015x_1^2 + 0,07x_2^2 + 0,03x_3^2 + 0,0113x_1x_2 - 0,0038x_1x_3 - 0,029x_2x_3;$$

– с добавкой CaCl₂

$$y_1 = 1,196 - 0,019x_1 + 0,016x_2 + 0,016x_3 + 0,025x_1^2 + 0,02x_2^2 + 0,07x_3^2 - 0,03x_1x_2 - 0,035x_1x_3 + 0,0225x_2x_3.$$

2. Водопоглощение под вакуумом:

– с добавкой NaCl

$$y_2 = 27,6 + 1,421x_1 + 0,721x_2 + 0,389x_3 - 0,089x_1^2 + 2,809x_2^2 + 0,939x_3^2 - 0,986x_1x_2 + 0,646x_1x_3 + 0,199x_2x_3;$$

– с добавкой CaCl₂

$$y_2 = 28,04 + 0,142x_1 - 0,993x_2 - 1,495x_3 - 2,6x_1^2 - 0,335x_2^2 - 2,915x_3^2 + 1,443x_1x_2 - 1,54x_1x_3 - 0,93x_2x_3.$$

3. Предел прочности образцов при сжатии:

– с добавкой NaCl

$$y_3 = 32,4 - 7,65x_1 - 3,22x_2 - 3,72x_3 + 14,35x_1^2 - 10,57x_2^2 + 8,05x_3^2 - 4,82x_1x_2 + 2,1x_1x_3 - 6,4x_2x_3;$$

– с добавкой CaCl₂

$$y_3 = 29,86 - 4,36x_1 - 1,66x_2 - 3,32x_3 + 2,39x_1^2 - 0,011x_2^2 + 14,05x_3^2 - 2,56x_1x_2 + 1,963x_1x_3 - 2,06x_2x_3.$$

4. Коэффициент размягчения:

– с добавкой NaCl

$$y_4 = 0,91 - 0,025x_1 - 0,039x_2 - 0,083x_3 - 0,0122x_1^2 - 0,0562x_2^2 - 0,123x_3^2 + 0,126x_1x_2 + 0,0088x_1x_3 - 0,0488x_2x_3;$$

– с добавкой CaCl_2

$$y_4 = 0,782 - 0,069x_1 - 0,058x_2 - 0,125x_3 + 0,021x_1^2 + 0,126x_2^2 + \\ + 0,041x_3^2 + 0,069x_1x_2 - 0,011x_1x_3 + 0,144x_2x_3.$$

5. Огневая усадка:

– с добавкой NaCl

$$y_5 = 1,86 - 0,042x_1 - 0,395x_2 - 0,0086x_3 - 0,64x_1^2 - 0,0003x_2^2 + \\ + 0,0497x_3^2 + 0,058x_1x_2 + 0,395x_1x_3 - 0,106x_2x_3;$$

– с добавкой CaCl_2

$$y_5 = 1,018 + 0,036x_1 + 0,076x_2 + 0,222x_3 - 0,13x_1^2 - 0,15x_2^2 + 0,4x_3^2 + \\ + 0,174x_1x_2 - 0,016x_1x_3 + 0,144x_2x_3.$$

6. Общая усадка:

– с добавкой NaCl

$$y_6 = 2,095 - 0,184x_1 - 0,915x_2 + 0,0124x_3 - 0,601x_1^2 - 0,036x_2^2 + \\ + 0,144x_3^2 + 0,182x_1x_2 + 0,687x_1x_3 - 0,182x_2x_3;$$

– с добавкой CaCl_2

$$y_6 = 1,537 + 0,078x_1 + 0,066x_2 + 0,1866x_3 - 0,257x_1^2 - 0,227x_2^2 + \\ + 0,521x_3^2 + 0,224x_1x_2 - 0,0238x_1x_3 + 0,239x_2x_3.$$

Приложение 3

ОПИСАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КИРПИЧА С ДОБАВКАМИ ГЛИЕЖЕЙ И ХЛОРИСТОЙ СОЛИ

№ п/п	Передел	Оборудование	Краткое описание технологического процесса
1	2	3	4
1.	Транспортирование	Автотранспорт	Перевозка глиежей и механоуплотненного микрокремнезема осуществляется автотранспортом.
2.	Измельчение глиежей	Тангенциальная мельница	Глиежи подвергаются тонкому измельчению в тангенциальной мельнице.
3.	Хранение	Накопительный бункер	Микрокремнезем и глиежи хранятся в накопительных бункерах.
4.	Дозирование	Питатель	Сырьевые компоненты дозируются питателем согласно рецептуре смеси.
5.	Приготовление сухой сырьевой смеси	Стержневой смеситель	Смешивание микрокремнезема и глиежей в воздушносухом состоянии.
6.	Грануляция	Тарельчатый гранулятор	Полученная смесь подается в гранулятор, туда же поступает раствор солей, в результате чего образуются гранулы (влажность щихты 14%).
7.	Хранение гранулята	Накопительный бункер	Гранулят хранится в накопительном бункере.
8.	Формование	Расходный бункер, пресс полусухого прессования	Подготовленный гранулят из расходного бункера поступает в рабочую камеру пресса полусухого прессования, где происходит формование сырца (удельное давление прессования 30МПа).
9.	Садка сырца	Автомат-садчик	Садка изделий осуществляется автоматом-садчиком в автоматическом режиме.

1	2	3	4
10.	Сушка сырца	Камерные сушила	Сушка сырца ведется при 60...80 °С.
11.	Транспортирование вагонеток к печи	Маневровое устройство, электролафет	Груженные печные вагонетки с помощью маневрового устройства и электропередаточной тележки передаются к туннельным печам для загрузки. Проталкивание в печь осуществляется при помощи гидротолкателя через форкамеру. Сначала вагонетка устанавливается в форкамеру, а затем проталкивается в печь.
12.	Обжиг изделий	Туннельная печь	Обжиг изделий производится при температуре 650 °С.
13.	Транспортировка продукции на склад	Маневровое устройство, электролафет	Вагонетки выходят из печи по мере проталкивания вагонеток с сырцом на обжиг с помощью маневрового устройства. Вышедшие из печи вагонетки с помощью электропередаточной тележки подаются на разгрузку.

Приложение 4

ОПИСАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КИРПИЧА ИЗ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА С ДОБАВКОЙ ЖИДКОГО СТЕКЛА

№ п/п	Передел	Оборудование	Краткое описание технологического процесса
1	2	3	4
1.	Транспортировка	Автоцистерна, автотранспорт	Жидкое стекло транспортируется в автоцистернах. В силу чрезвычайно высокой дисперсности и низкой насыпной плотности микрокремнезем необходимо перед транспортировкой уплотнить на кремниевом производстве. Перевозка механоплотненного микрокремнезема осуществляется автотранспортом.
2.	Хранение	Цистерна; накопительный бункер	Жидкое стекло хранится в запасных емкостях, микрокремнезем в накопительном бункере.
3.	Дозирование	Питатель	Дозирование сырьевых компонентов производится питателями согласно рецептуре.
4.	Приготовление сырьевой смеси	Стержневой смеситель	Перемешивание микрокремнезема и жидкого стекла производится согласно рецептуре.
5.	Формование	Расходный бункер, пресс полусухого прессования	Подготовленный пресс-порошок из расходного бункера поступает в рабочую камеру прессы полусухого прессования, где происходит формование сырца при удельном давлении прессования 20 МПа.
6.	Садка сырца	Автомат – садчик	Садка изделий осуществляется автоматом-садчиком в автоматическом режиме.

1	2	3	4
7.	Транспортирование вагонеток к печи	Маневровое устройство, электролафет	Груженные печные вагонетки с помощью маневрового устройства и электропередаточной тележки передаются к туннельным печам для загрузки. Проталкивание в печь осуществляется при помощи гидротолкателя через форкамеру. Сначала вагонетка устанавливается в форкамеру, а затем проталкивается в печь.
8.	Обжиг изделий	Туннельная печь	Обжиг изделий производится при температуре 650 °С.
9.	Транспортировка продукции на склад	Маневровое устройство, электролафет	Вагонетки выходят из печи по мере проталкивания вагонеток с сырцом на обжиг с помощью маневрового устройства. Вышедшие из печи вагонетки подаются на разгрузку электропередаточной тележкой.
10.	Сортировка и укладка изделий на поддоны	Вручную	Для разгрузки готовой продукции вагонетки электрической лебедкой перемещаются на запасные пути. На поддон изделия должны укладываться согласно схеме, обеспечивающей устойчивость пакета в процессе транспортировки. Поддоны с изделиями устанавливаются на эстакаду, откуда транспортируются на место складирования или потребителю.
11.	Складирование изделий	Башенный кран, кран козловой	Поддоны при помощи специального грузоподъемного приспособления (траверса, стропы) транспортируются на определенное место отдельно по видам и маркам равными рядами с шириной прохода 1 м.
12.	Отгрузка готовой продукции	Кран козловой	Отгрузка готовой продукции производится при помощи эстакады на консолях козловых кранов.

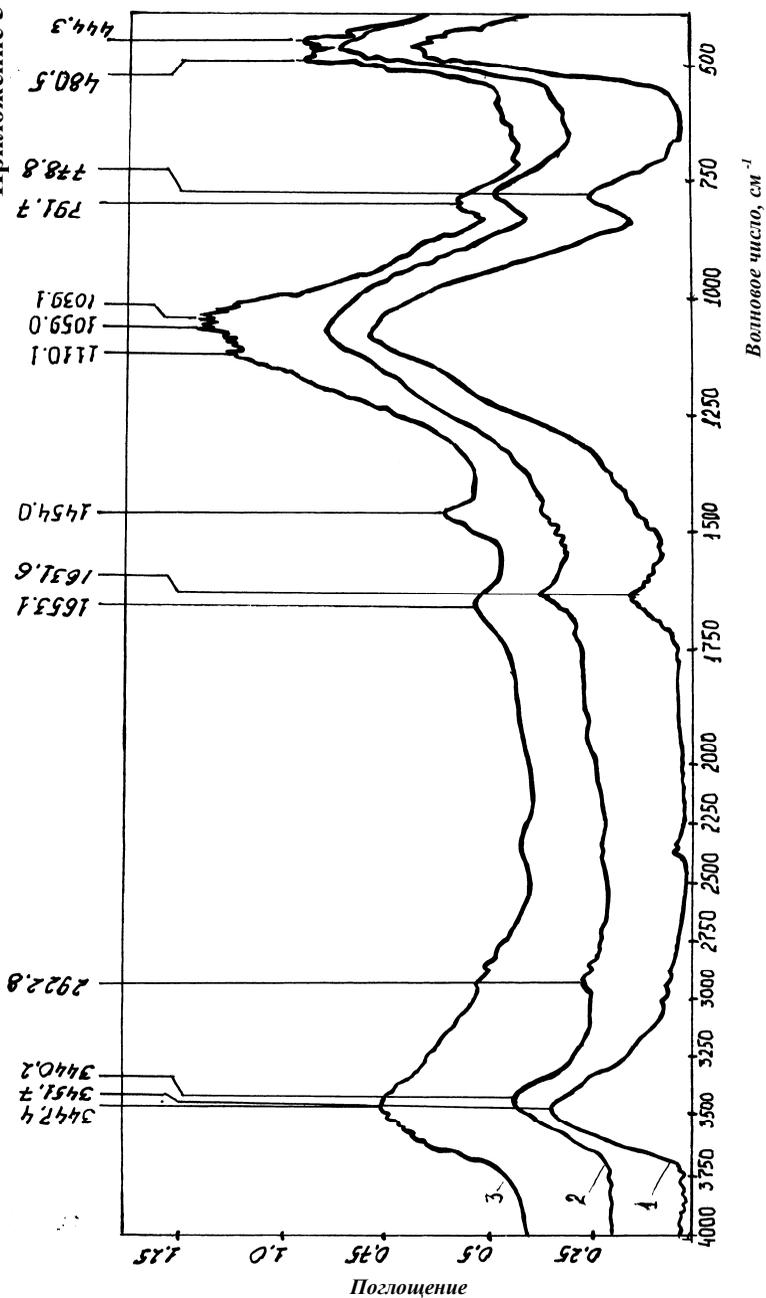


Рис. П. 5.1. ИК-спектры гранулята с добавкой золы-уноса:
 1 – исходная шихта; 2 – гранулы термообработаны при 300 °С; 3 – гранулы термообработаны при 400 °С

Научное издание

**Н.А. Лохова
И.А. Макарова
С.В. Патраманская**

ОБЖИГОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Редактор Т.Г. Устюжина
Компьютерная верстка М.В. Неватус

Подписано в печать 10.11.2002.

Формат 60 × 84 ¹/₁₆

Печать трафаретная.

Уч.-изд. л. 10,2. Усл. печ. л. 10,2.

Тираж 300 экз. Заказ

Отпечатано в издательстве БрГТУ
665709, Братск, ул. Макаренко, 40