

УДК 691.4

Влияние кальцийсодержащей добавки на водостойкость пористого керамического кремнеземистого черепка

Н.А. Лохова^a, А.С. Тарновская^b

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

^anlokhova@yandex.ru, ^btarnovskaja@rambler.ru

Статья поступила 09.02.2013, принята 11.05.2013

Для многих регионов Российской Федерации отсутствие запасов качественного глинистого сырья для производства керамического кирпича приводит к необходимости ввоза последнего из других областей, что достаточно дорого. По существующим оценкам, остро стоит экологическая проблема, проявляющаяся в городах, перенасыщенных промышленными предприятиями (в том числе и г. Братске), загрязняющими окружающую среду. Авторами предложена идея замены глинистого сырья техногенными отходами, позволяющими получить эффективные водостойкие пористые керамические изделия с улучшенными показателями по средней плотности черепка. В рамках научного исследования в БрГУ рассмотрена возможность получения эффективного керамического материала на основе кремнеземистого сырья. В настоящей статье приведены результаты исследований пористых кремнеземистых керамических материалов на основе пыли газоочистки производства ферросплавов с добавлением побочного продукта лесохимии, отработанной угольной футеровки электролизеров производства алюминия и гашеной извести в качестве кальцийсодержащей добавки. Введение гашеной извести позволяет получить эффективные водостойкие пористые керамические изделия с улучшенными показателями по средней плотности черепка. Керамический материал рационального состава, включающий 3 масс. % Ca(OH)₂, обожженный при температуре 900 °С, обладает прочностью 11,07 МПа, коэффициентом размягчения 0,8 при морозостойкости 50 циклов.

Ключевые слова: средняя плотность, кальцийсодержащая добавка, керамические материалы, пористый керамический материал, кремнеземистое техногенное сырье, коэффициент размягчения.

Effect of calcium-supplement on the water resistance of a porous ceramic siliceous crock

N. A. Lokhova^a, A. C. Tarnovskaja^b

Bratsk State University, 40 Makarenko st., Bratsk, Russia

^anlokhova@yandex.ru, ^btarnovskaja@rambler.ru

Received 09.02.2013, accepted 11.05.2013

For many regions of the Russian Federation, the lack of supply of quality raw clay for ceramic brick production makes it necessary to import the last of the other areas, which is expensive. It is estimated acute environmental problem, which appears in the cities, over-saturated industry-governmental enterprises (including Bratsk), polluting the environment. The authors proposed the idea of substitution us raw clay man-made waste, allowing for efficient water-resistant porous ceramic-cal products with improved performance at an average density of crock. As part of research into "BrSU" The possibility of obtaining an effective ceramic material based on silica material. This paper presents the results of studies of porous siliceous ceramic materials based on dust scrubbing ferroalloy production with the addition of a by-product of wood chemistry, waste coal production of electrolytic aluminum lining and slaked lime as calcium-added-ki. The introduction of hydrated lime can get effective water-resistant porous ceramics with improved by an average density of crock. Ceramic material rational composition comprising 3-extending wt.% Ca(OH)₂, calcined at a temperature 9000S has strength 11.07 MPa, coefficient of 0.8 times, softening at 50 frost cycles.

Keywords: medium density, calcium-containing additive, ceramics, porous ceramic material, siliceous man-made materials, the coefficient of softening.

Введение. В Иркутской области выпускаются условно-эффективные керамические изделия (класса по средней плотности 1,4) на основе суглинистого сырья. Изготовление поризованной керамики возможно путем вовлечения техногенного сырья [1 – 6]. В рамках научного исследования в БрГУ рассмотрена возможность получения эффективного керамического материала с пониженными показателями средней плотности класса

1,2 (эффективные изделия) на основе кремнеземистого сырья.

В предлагаемой технологии в качестве основного сырья использована пыль газоочистки производства ферросплавов (ПППФ) с добавкой просыпи от дробления отработанной угольной футеровки электролизеров (УФ) производства алюминия. Для обеспечения бездефектного формования сырьевой массы в качестве жид-

кости затворения использован водный раствор кислот жирных талловых омыленных – КЖТО [1].

Однако керамический материал из такой массы характеризуется высокой средней плотностью (1,36-1,43 т/м³) и относительно низким коэффициентом размягчения (0,7-0,71). Для увеличения водостойкости керамического материала предлагается введение добавки гашеной извести, которая при взаимодействии с аморфным диоксидом кремния ПППФ образует гидросиликаты кальция. Дегидратация последних при обжиге обеспечивает микроармирование пор черепка волластонитом.

Характеристика сырьевых компонентов. ПППФ представляет собой дисперсный порошок с преобладающим размером частиц до 0,4 мкм. Ежегодное образование ПППФ на Братском заводе ферросплавов (БЗФ) достигает 12 тыс. т, из них утилизируется 700 т, а оставшаяся часть уходит в шламонакопители. Отход относится к кислому сырью, а значительное содержание органики позволяет применять его в качестве выгорающего и кремнеземсодержащего компонента. Состав ПППФ (по данным БЗФ, 2011 г.) в масс. %:

SiO₂ – 70,63;
Fe₂O₃ – 1,76;
Al₂O₃ – 1,09;
CaO – 0,54;
MgO – 2,44;
K₂O – 3,25;
Na₂O – 1,15;
ППФ – 11,39.

В техногенной шихте УФ используется в качестве добавки-интенсификатора спекания кремнеземистой массы.

УФ образуется при капитальном ремонте катодного узла электролизеров. В настоящее время УФ утилизируется частично: крупные куски используются в качестве флюса на предприятиях черной металлургии, а просыпь от дробления (до 3 мм) вывозится в отвал. Химический состав отхода (по данным Братского алюминиевого завода, 2010 г.) в масс. %:

Al₂O₃ – 3,5;
SiO₂ – 2,2;
С – 54,8;
CaF₂ – 2,6;
Al – до 25;
Na – до 12;
F – 11,9.

Количество образования отхода (2010 г.) – 9846 т.

В качестве кальцийсодержащей добавки использована известь гидратная гашеная (Ca(OH)₂) – это порошок белого цвета, получаемый путем гашения водой комовой извести или извести-кипелки. При гашении количество воды составляет 60-80 % от массы извести, вследствие чего комки распадаются на тонкодисперсные частицы, и образуется известь-пушонка.

Применение в качестве жидкости затворения водного раствора ПАВ (КЖТО) обеспечивает бездефектное прессование [5].

КЖТО – побочный продукт сульфатно-целлюлозного производства, состоит из натриевых солей талловых жирных кислот, получаемых при ректификации таллового масла из древесины хвойных пород (содержат 92-94 % жирных кислот, в основном С18; 2-3 % смоляных и трудноэтерифицируемых метанолом кислот; 2-5 % неомыляемых веществ).

Методика проведения исследования. Рациональный расход добавки извести и УФ определен с помощью математического планирования (программа Model). В качестве основной шихты принята смесь ПППФ и УФ. Удельное давление прессования 16 МПа. Количество КЖТО – 0,2 % от массы сухих компонентов. Расход жидкости затворения (водный раствор КЖТО) – 23 масс.% от массы сухих компонентов. Температура обжига 900 °С.

Уровни и факторы варьирования, план и отклики эксперимента отражены в таблицах 1 – 3.

Построенные графические зависимости представлены на рис. 1 – 4.

Таблица 1

Уровни и факторы варьирования

Уровень варьирования	Кодированное значение	Расход УФ в масс.% (сверх 100 % ПППФ) X1	Расход Ca(OH) ₂ в масс.% (сверх 100 % основной шихты) X2
Нижний (X _{imin})	-1	5	1
Средний (X _{i 0})	0	9	3
Верхний (X _{imax})	+1	13	5
Интервал варьирования	-	4	2

Таблица 2

План эксперимента в кодированном и натуральном выражении

№ опыта	Кодированные значения		Натуральные значения	
	x_1	x_2	$X_1, \%$	$X_2, \%$
1	+1	+1	13	5
2	-1	+1	5	5
3	+1	-1	13	1
4	-1	-1	5	1
5	0	0	9	3
6	+1	0	13	3
7	-1	0	5	3
8	0	+1	9	5
9	0	-1	9	1

Таблица 3

Отклики эксперимента

№ опыта	ρ_m , г/см ³	$R_{сж}$, МПа	V_m , масс. %	Поткр, %	$R_{вл.}$, МПа	K_p	$L_{возд.}$, %	$L_{огн.}$, %	$L_{общ.}$, %	ККК, МПа
1	1,03	5,48	40,93	42,15	4,35	0,79	0,65	4,1	4,75	5,32
2	1,08	12,05	37,21	40,18	9,70	0,80	0,78	4,2	4,98	11,15
3	1,06	5,70	39,19	41,54	5,58	0,97	0,44	3,8	4,24	5,30
4	1,10	9,75	33,99	37,38	11,36	1,16	0,6	4,5	5,1	8,86
5	1,05	8,50	36,93	38,77	6,08	0,72	0,8	4,9	5,7	8,09
6	1,03	6,50	40,33	41,53	5,05	0,77	0,45	3,5	3,95	6,30
7	1,08	11,07	33,73	36,42	9,90	0,80	0,64	4,2	4,82	10,25
8	1,05	7,89	37,69	39,57	5,89	0,75	0,9	5,9	6,8	7,50
9	1,07	7,93	37,42	40,03	6,78	0,85	0,77	4,6	5,37	7,43

В качестве откликов эксперимента рассмотрены средняя плотность (ρ_m); прочность при сжатии в сухом ($R_{сж}$) и водонасыщенном состоянии ($R_{вл.}$); водопоглощение в течение 48 часов (V_m); открытая пористость (Поткр); коэффициент размягчения (K_p); воздушная ($L_{возд.}$, огневая ($L_{огн.}$) и общая ($L_{общ.}$) усадка; коэффициент конструктивного качества (ККК).

Уравнения регрессии, по которым построены графические зависимости:

средняя плотность:

$$Y_1 = 1,0288 + 0,0033 \cdot x_1 + 0,005 \cdot x_2 + 0,0366 \cdot x_1^2 + 0,0116 \cdot x_2^2 + 0,025 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$F_T = 0,01$;

прочность материала:

$$Y_3 = 5,871 + 0,831 \cdot x_1 + 0,31 \cdot x_2 + 2,238 \cdot x_1^2 + 1,433 \cdot x_2^2 - 1,36 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$F_T = 1,07$;

водопоглощение:

$$Y_4 = 39,842 - 0,241 \cdot x_1 - 1,252 \cdot x_2 - 2,858 \cdot x_1^2 - 0,668 \cdot x_2^2 + 0,117 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$F_T = 1,22$;

прочность влажного материала:

$$Y_5 = 3,82 + 0,782 \cdot x_1 + 0,913 \cdot x_2 + 3,041 \cdot x_1^2 + 2,006 \cdot x_2^2 - 0,365 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$F_T = 0,92$;

пористость открытая:

$$Y_6 = 41,046 - 0,143 \cdot x_1 - 1,171 \cdot x_2 - 1,63 \cdot x_1^2 - 0,345 \cdot x_2^2 + 0,2025 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$F_T = 1,43$;

коэффициент размягчения:

$$Y_7 = 0,727 + 0,015 \cdot x_1 + 0,048 \cdot x_2 + 0,128 \cdot x_1^2 + 0,048 \cdot x_2^2 + 0,102 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$F_T = 1,02$;

воздушная усадка:

$$Y_8 = 0,783 - 0,08 \cdot x_1 + 0,086 \cdot x_2 - 0,23 \cdot x_1^2 + 0,06 \cdot x_2^2 + 0,0075 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$F_T = 0,662$;

огневая усадка:

$$Y_9 = 4,922 - 0,25 \cdot x_1 + 0,216 \cdot x_2 - 1,083 \cdot x_1^2 + 0,316 \cdot x_2^2 + 0,15 \cdot x_1 \cdot x_2$$

Введение добавки извести позитивно влияет на прочность высушенного полуфабриката (рис. 1), что связано с возрастанием количества гелевидных гидросиликатов кальция в сырце.

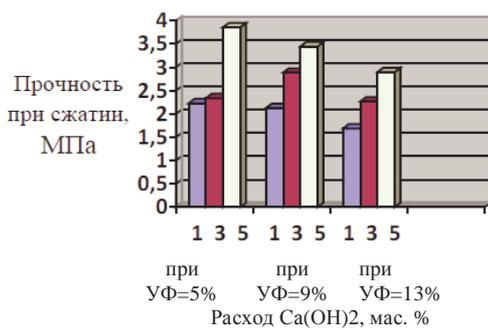


Рис. 1. Влияние расхода извести на прочность высушенного полуфабриката

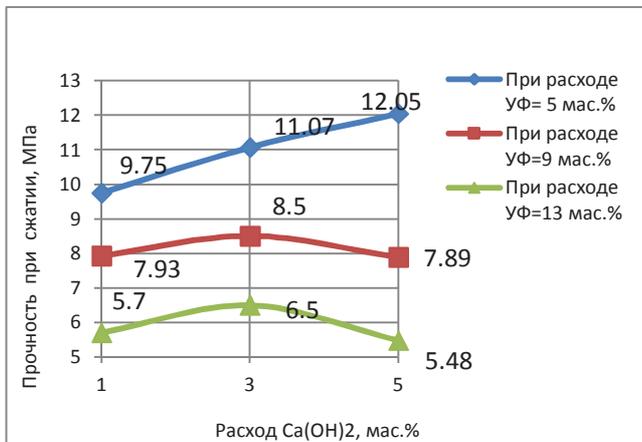


Рис. 2. Зависимость прочности материала от расхода $\text{Ca}(\text{OH})_2$

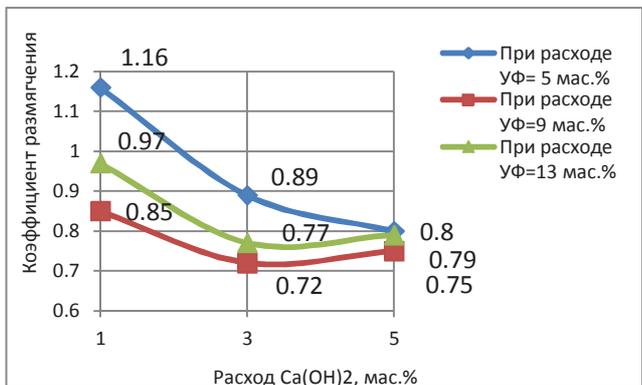


Рис. 3. Зависимость коэффициента размягчения материала от расхода $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$F_T = 0,78$;

общая усадка:

$$Y_{10} = 5,81 - 0,163 \cdot x_1 + 0,14 \cdot x_2 - 1,48 \cdot x_1^2 + 0,22 \cdot x_2^2 + 0,402 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$F_T = 0,687$;

ККК:

$$Y_{11} = 5,733 + 0,755 \cdot x_1 + 0,251 \cdot x_2 + 1,845 \cdot x_1^2 + 1,255 \cdot x_2^2 - 1,277 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad F_T=0,354$$

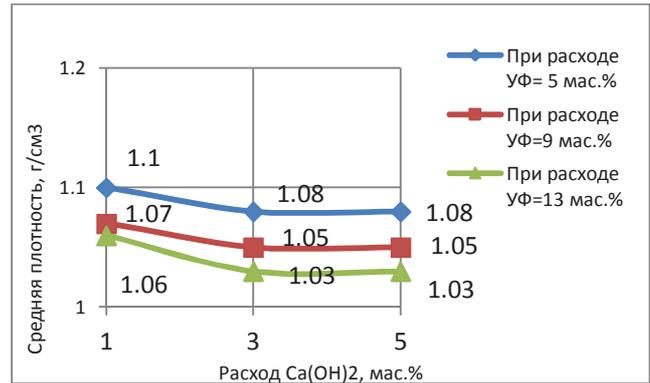


Рис. 4. Зависимость средней плотности материала от расхода $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Выводы

Комплексный анализ полученных данных показал, что рациональное количество добавок составляет: УФ – 5 %; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 3 % при расходе КЖТО – 0,2 масс.%. Расход жидкости затворения (водный раствор КЖТО) – 23 %. Материал из вышеназванной шихты, обожженный при 900 °С, характеризуется минимальной открытой пористостью, что позитивно влияет на морозостойкость.

Установлено, что введение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ позволяет увеличить коэффициент размягчения до 0,8, понизить среднюю плотность материала на 20 % в сравнении с контрольным вариантом [1].

Очевидно, что снижение средней плотности достигается за счет более полного выгорания органической части шихты при обжиге вследствие взаимодействия углерода с парами воды. Последние образуются при дегидратации гидросиликатов кальция (CSH), полученных при реагировании извести и аморфного кремнезема ПППФ в сырце. Кроме того, дополнительное выделение паров воды возможно при дегидратации несвязанного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Важно, что процессы дегидратации протекают преимущественно в области выгорания графитизированных органических включений ПППФ и УФ [2], а продукт дегидратации CSH – волластонит – микроармирует стенки пор черепка.

Таким образом, введение добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ позволяет получить эффективные водостойкие пористые керамические изделия с улучшенными показателями по средней плотности черепка (класс изделий по средней плотности 1,2). Морозостойкость материала рационального состава F50.

Литература

1. Лохова Н.А., Кондратьева А.С., Бородин Э.Г., Стибунова Н.С., Алыпина И.С. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий: пат. 2399599 Рос. Федерация. № 2009105, 310/03; заявл. 16.02.09; опубл. 20.09.10, Бюл. № 26. 4 с.
2. Лохова, Н.С. Ермолина, А.С. Тарновская. Обжиговые строительные материалы повышенной долговечности с использованием техногенного сырья: моногр. Братск: изд-во Брат. ун-та, 2012. 80 с.
3. Лохова Н.А., Вихрева Н.Е. Сравнительный анализ фазообразования при обжиге золокерамики с минерализующими добавками // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири. Т. 2. Братск.: изд-во Брат. ун-та, 2004. С. 342-345.
4. Макарова И.А., Лохова Н.А., Гура З.И. К вопросу получения гидратированной керамики из дисперсного техногенного сырья // Труды Братского государственного технического университета. Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири. Т. 2. Братск: изд-во Брат. ун-та, 2004. С. 370-372
5. Лохова Н. А., Макарова И. А., Патраманская С. В., Шихралов О. Г. Получение стеновой керамики на основе композиции «МК+зола унос» с добавками-минерализаторами // Труды Братского государственного технического университета. Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири. Т. 2. Братск: изд-во Брат. ун-та, 2003. С.293-295
6. Лохова, Н.А. Морозостойкие строительные керамические материалы и изделия на основе кремнеземистого сырья: монография. Братск: изд-во Брат. ун-та, 2009. 268 с.
7. Лохова Н.А., Кондратьева А.С., Бородин Э.Г., Соболев С.Ю., Аришин П.А., Черных И.В. Сырьевая смесь и способ изготовления стеновых керамических изделий: пат. 2358952 Рос. Федерация. № 2007142628/03; заявл. 19.11.07; опубл. 20.06.09, Бюл. № 17. 4 с.
8. Лохова Н.А., Кондратьева А.С., Черных И.В., Мугаев С.А., Топоров А.А. Сырьевая смесь для изготовления лицевой керамики: пат. 2317275 Рос. Федерация. № 20061255868/03; заявл. 17.07.06; опубл. 20.02.08, Бюл. № 5. 4 с.
9. Лохова Н.А., Кондратьева А.С., Бородин Э.Г., Кучинский Д.А., Кучинская О.В., Н. В. Боева Н.В. Сырьевая смесь для получения ангоба светлых тонов для стеновой керамики: пат. 2378224 Рос. Феде-

рация. № 2008126922103/03; заявл. 01.07.08; опубл. 10.01.10, Бюл. № 1. 4 с.

References

1. Lokhova N.A., Kondrat'yeva A.S., Borodin E.G., Stibunova N.S., Alypova I.S. The raw material mixture for the wall ceramics production: pat. 2399599 Ros. Federatsiya. № 2009105, 310/03, yayavl. 16.02.2009; opubl. 20.09.2010. Byul. № 26. 4 s.
2. Lokhova N.A., Ermolina A.S., Tarnovskaya A.S. Fired building materials of high durability involving anthropogenic raw materials: monogr. Bratsk: Izd-vo Brat. Un-ta, 2012. 80 s.
3. Lokhova N.A., Vikhрева N.E. Comparative analysis of phase formation during the ash ceramics firing involving mineralizing additives // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. T. 2. Bratsk: Izd-vo Brat. Un-ta, 2004. 380 s.
4. Lokhova N.A., Makarova I.A., Gura Z.I. On the issue of obtaining hydrated ceramics based on disperse man-made materials // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. T. 2. Bratsk: Izd-vo Brat. Un-ta, 2004. 380 s.
5. Makarova I.A., Lokhova N.A., Patramanskaya S.V., Shikhralov O.G. Obtaining wall ceramics based on the "MK + fly ash" composition involving mineralizer additives // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. T. 2. Bratsk: Izd-vo Brat. Un-ta, 2003, 341 s.
6. Lokhova N.A. Frost-resistant ceramic construction materials and products based on silica material: monogr. Bratsk, 2009. 268 s.
7. Lokhova N.A., Kondrat'yeva A.C., Borodin E.G., Soboлев S.V., Arishin P.A., Chernykh I.V. The raw material mixture and a method of wall ceramics manufacturing: pat. 2358952 Ros. Federatsiya. № 2007142628/03; yayavl. 19.11.2007; opubl. 20.06.2009. Byul. № 17. 4 s.
8. Lokhova N. A., Kondrat'yeva A. S., Stepanova M. V., Chernykh I.V., Mugaev S.A., Toporov A.A. The raw material mixture to produce facing ceramics: pat. 2317275 S04V 33/13 Ros. Federatsiya. № 20061255868/03; yayavl. 17.07.2006; opubl. 20.02.2008. Byul. № 5. 4 s.
9. Lokhova N.A., Kondrat'yeva A.C., Borodin E.G., Kuchinsky D.A., Kuchinskaya O.V., Boeva N.V. RF Patent number 2378224 S04V 35/16. The raw material mixture to obtain light color engobe for wall ceramics: pat. 2378224 S04V 35/16 Ros. Federatsiya. № 2008126922103/03, yayavl. 01.07.2008; opubl. 10.01.2010. Byul. № 1. 4 s.

УДК 691.335

Использование пакета прикладных программ «STATISTICA» для оптимизации технологии производства ячеистых бетонов с комплексной добавкой

А.В. Косых^а, Е.В. Лужнова^б

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

^аsmit@brstu.ru

Статья поступила 20.12.2012, принята 06.05.2013

В статье показана эффективность использования ячеистых бетонов в качестве теплоизоляционно-конструкционных для изготовления ограждающих конструкций. Их широко используют в Западной Европе и европейской части России. Ячеистый бетон является строительным материалом, имеющим потенциально очень большой рынок сбыта. Фактором, сужающим область его применения, является недостаточно высокий уровень показателей физико-механических и теплотехнических средств серийно выпускаемых ныне материалов. Их повышение, при обеспечении достаточной экономичности, позволит укрепить позиции ячеистого бетона как современного эффективного стенового материала. Важным аспектом в производстве строительных материалов является рациональное использование сырьевой базы. Как показывает опыт, использование отходов промышленности позволяет покрыть потребность в сырьевых ресурсах, сократить затраты на изготовление материалов и снизить техногенные нагрузки на окружающую среду. Отходы промышленных предприятий г. Братска наделены такими физическими свойствами и химическим составом, которые позволяют использовать их в качестве сырьевых компонентов. Значительный объем вторичного сырья, который задействован при изготовлении этого вида ячеистых бетонов, не всегда позволяет получить линейную зависимость между основными варьируемыми факторами и контролируемыми характеристиками. В статье рассмотрена возможность оптимизации составов ячеистых бетонов с помощью программы STATISTICA. Приведены результаты исследований по математическому моделированию основных свойств ячеистых бетонов с комплексной добавкой.