

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Рудненский индустриальный институт

О.А. Мирюк

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ПОРИЗОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Рудный 2018

УДК 666.9.043.2 (035.3)
ББК 38.3 Я73
М 64

Рецензенты

Борисов И.Н. – доктор технических наук, профессор
(Белгородский государственный технологический университет
имени В.Г. Шухова)

Таймасов Б.Т. – доктор технических наук, профессор
(Южно-Казахстанский государственный университет
имени М. Ауэзова)

Олейник А.И. – доктор технических наук,
(Рудненский индустриальный институт)

Мирюк О.А.

М64 Бесцементные поризованные композиции:
Монография / О.А. Мирюк. – Рудный: Рудненский индустриальный
институт, 2018. – 124 с.

Табл. 55, ил. 91, список лит.: 100 назв.

ISBN 978 – 601 – 7554 – 66 – 8

Обобщены и систематизированы результаты исследований автора по разработке магнезиальных и щелочесиликатных композиционных материалов поризованной структуры с использованием техногенного сырья.

Предназначено для научных и инженерно-технических работников, студентов и специалистов по технологии вяжущих веществ и композиций.

ISBN 978 – 601 – 7554 – 66 – 8

УДК 666.9.043.2(035.3)
ББК 38.3 Я73

© Мирюк О.А., 2018

© Рудненский индустриальный институт, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ	7
1.1 Эффективность магниезиальных материалов	7
1.2 Особенности приготовления магниезиальных пеномасс	10
1.3 Твердение и способы поризации магниезиальных композиций	17
1.4 Способы дополнительной поризации магниезиальных композиций	26
1.5 Магниезиальные композиционные материалы волокнистой и комбинированной структуры	30
1.6 Магниезиальные композиции комбинированной структуры со щелочесиликатными поризованными гранулами	38
1.7 Обоснование условий приготовления, формования и твердения магниезиальных композиций	43
1.8 Магниезиальные ячеистые бетоны вариатропной структуры	51
2 КОМПОЗИЦИИ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА	66
2.1 Жидкостекольные композиции: свойства, поризация	66
2.2 Влияние вещественного состава формовочных масс на поризацию композиций	71
2.3 Комплексная поризация жидкостекольных композиций	79
2.4 Поризация гранулированных жидкостекольных композиций	86
2.5 Низкообжиговые силикатные массы на основе стеклобоя	93
3 СТРУКТУРА ПОРИЗОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ	98
4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИЙ	104
5 РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПОВ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ ПОРИЗОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	118

ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленная политика Казахстана, отраженная в Государственной программе индустриально-инновационного развития (ГПИИР) на 2015 – 2019 годы, концентрирует усилия на развитии производства строительных материалов [1, 2]. В соответствии с Законом Республики Казахстан «Об энергосбережении и повышении энергоэффективности» (№ 541 – IV от 13.01.2012) в условиях роста цен на энергоресурсы необходимо расширение ассортимента и повышение эффективности теплоизоляционных материалов.

Строительство – крупный потребитель материалов, топлива и электроэнергии, невосполнимо истощающий природные ресурсы. Истощение энергетических ресурсов, повышающиеся цены на электроэнергию требуют активного ресурсосбережения. Актуально создание материалов с высокой технологичностью на основе доступного сырья, характеризующихся прочностью, стабильностью структуры и теплозащитных свойств.

Энергоэффективное (зеленое) строительство нацелено на снижение уровня потребления энергетических и материальных ресурсов при одновременном сохранении или повышении качества зданий и комфорта их внутренней среды. Строительство энергоэффективного жилья – новая страница в истории отрасли и реальная возможность сокращения энергоресурсов на эксплуатацию.

Самый экономичный и наиболее простой путь повышения энергоэффективности здания – это повышение теплозащитных свойств внешней оболочки (стен) здания. Энергоэффективность, долговременная и безопасная эксплуатация современных зданий может быть обеспечена при комплексном и подходе в выборе систем конструкций и теплоизоляционных материалов. Необходимое условие энергосбережения – надежная теплоизоляция, которая обеспечивает снижение потерь при транспортировке тепла и повышение энергоэффективности зданий и сооружений. Следовательно, долговечный теплоизоляционный многофункциональный материал – гарантия энергосбережения [3, 4].

Современное строительство широко применяет эффективные материалы, характеризующиеся доступностью сырьевой базы и простотой технологии изготовления, высокой надежностью и экономичностью в эксплуатации. Анализ данных научно-технической литературы показал, что в последние годы в сфере строительства значительно увеличился интерес к минеральным теплоизоляционным материалам и, особенно, к ячеистым бетонам. Данная тенденция обусловлена выявлением ряда отрицательных аспектов применения в качестве теплоизоляционных материалов минеральной ваты и пенополистирола. Изделия из минеральной ваты и пенополистирола относительно недолговечны, представляют серьезную опасность при пожаре за счет образования ядовитых газов, а также выделением в процессе эксплуатации опасных для здоровья человека канцерогенных веществ.

Ячеистые бетоны занимают ведущее место в структуре мирового производства эффективных строительных материалов. Ячеистые бетоны характеризуется доступностью сырьевой базы и простотой технологии изготовления, высокой надежностью и экономичностью в эксплуатации.

Ячеистые бетоны – материал для стеновых панелей и блоков; плит перекрытий и покрытий; перемычек; лестничных ступеней; теплоизоляционных вкладышей для стеновых ограждений; акустических плит; теплоизоляционных скорлуп и коробов для теплосетей [5, 6].

Анализ технической информации и опыта строительного производства свидетельствует, что альтернативы ячеистому бетону как конструкционно-теплоизоляционному материалу для строительства «теплого жилья» – нет. В мировом производстве нет другого стенового строительного материала, который по теплотехническим, конструкционным и экологическим характеристикам подобен ячеистому бетону. Ячеистый бетон, обладая высокими теплозащитными свойствами и теплоаккумулирующей способностью, предотвращает значительные потери тепла зимой и позволяет избежать слишком высоких температур летом, исключает резкие колебания температуры в помещениях, позволяет регулировать влажность воздуха в комнате путем впитывания и отдачи влаги, тем самым способствует созданию благоприятного микроклимата. Ячеистый бетон абсолютно экологичен: не выделяет токсичных соединений при эксплуатации зданий. Уровень радиоактивности ячеистого бетона значительно ниже допустимых пределов. Коэффициент экологичности ячеистого бетона составляет 2 и уступает только древесине (коэффициент 1). Для сравнения: этот коэффициент для керамического кирпича составляет 10; керамзитобетона – 22. Ячеистобетонные стены являются энергосберегающими: равновесная влажность в 4 раза меньше, чем для деревянных стен; радиоактивность в 5 раз меньше, чем для кирпичных стен; паропроницаемость в 3 раза выше, чем для древесины, в 5 раз выше, чем для кирпича, в 10 выше, чем для железобетонных трехслойных панелей. Следовательно, теплоизоляционный ячеистый бетон является эффективным строительным материалом, а развитие технологии его производства и применения представляет большой практический интерес [7].

Технология ячеистых бетонов характеризуется поликомпонентным составом сырьевых масс; многовариантностью решений, обеспечивающих высокую мобильность и возможность сбережения сырьевых и энергетических ресурсов.

Современная технология ячеистых бетонов постоянно совершенствуется за счет инновационных решений, направленных на ресурсосбережение на каждой стадии технологического процесса [7].

Технология ячеистых бетонов сочетает высокие требования к сырьевым компонентам с возможностью широкого использования различных материалов, в том числе техногенного происхождения – признак сбережения материальных ресурсов. Дороговизна портландцемента, технические сложности автоклавной обработки обуславливают необходимость использования альтернативных бесцементных вяжущих, которые по сравнению традиционными позволяют ускорить технологический процесс; улучшают поризацию материала; обеспечивают повышенную прочность межпоровых перегородок; не требуют высокотемпературной обработки изделий. Технические достижения последних лет свидетельствуют о перспективности ячеистых бетонов на основе магнезиальных и щелочесиликатных вяжущих.

Производство эффективного по теплофизическим характеристикам неавтоклавногo ячеистогo бетона низких марок по средней плотности является проблемным из-за сложности обеспечения стабильной тонкодисперсной ячеистой структуры и высокой прочности, зависящих от рецептурно-технологических факторов. Одним из путей решения данной задачи является разработка принципов проектирования неавтоклавногo ячеистогo материала с направленно регулируемыми свойствами и эффективным структурированием на всех размерных уровнях организации матрицы для производства композитов строительного назначения, с заданной гетерогенностью структуры. Это обеспечивает возможность перехода на новый этап производства материалов, отличающихся простотой, мобильностью, экономичностью, высокими эксплуатационными свойствами и конкурентоспособностью изготавливаемой продукции, отвечающей требованиям современного строительного рынка [4 – 9].

При организации производства ячеистогo бетона неавтоклавногo твердения необходимо использовать все технологические приемы, позволяющие улучшить свойства бетона: повысить его прочность и снизить усадку, увеличить долговечность. Это возможно за счет улучшения структуры ячеистогo бетона на стадии выбора сырьевой массы, формования и регулирования параметров условий твердения материала.

Анализ научно-технической литературы последних лет свидетельствует о возрастающем интересе к вяжущим и композиционным материалам из техногенного сырья [7,9]. Перспективы развития этого направления развития отрасли связаны с возможностью расширения сырьевой базы за счет вовлечения в производство многочисленных техногенных отходов.

Для повышения эффективности использования ячеистогo бетона в энергосберегающем строительстве необходимо повышение прочности и долговечности; снижение ресурсоемкости получения и применения изделий с поризованной структурой. Результаты многочисленных исследований позволили определить два основных пути упрочнения материалов с сохранением теплоизоляционной способности и плотности материала: первый – упрочнение каркаса, состоящего из вяжущего; второй – улучшение поровой структуры.

Перспективы эффективных изделий из ячеистогo бетона связаны с расширением спектра регулируемых технологических приемов воздействия на формирование ячеистой структуры. Весьма актуально развитие технологии получения вариатропной структуры в бесцементных бетонах. Оптимизация рецептуры и способа приготовления сырьевых масс за счет введения новых компонентов обеспечат образование структуры с замкнутыми ячейками, повышенной прочностью межпоровых перегородок.

Результаты исследований по разработке ресурсосберегающих технологий поризованных строительных материалов за счет оптимизации структуры бесцементных композиций, содержащих техногенный компонент, представлены в данной научной работе.

1 МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ

1.1 Эффективность магниевых материалов

Высокая ресурсоемкость цементного производства обуславливает необходимость бесклнкерных вяжущих веществ. Магнезиальные вяжущие – эффективная разновидность малоэнергоёмких материалов, характеризующаяся интенсивным твердением, высокими прочностными показателями. Магнезиальные вяжущие – группа веществ, активной составляющей которых является оксид магния. Для обеспечения интенсивного твердения и высокой прочности магнезиальные вяжущие затворяют растворами солей, преимущественно раствором хлорида магния. Последнее десятилетие обозначено повышенным интересом к этой группе незаслуженно забытых материалов.

Эффективность магнезиального вяжущего определяется малой энергоёмкостью производства; способностью к интенсивному твердению; высокой прочностью и износостойкостью; адгезией к любым видам заполнителя, особенно к органическому; устойчивостью против масел, щелочей, солей. По многим свойствам магнезиальное вяжущее превосходит портландцемент: не требует влажной среды при твердении; отличается декоративностью и экологичностью; обеспечивает высокую огнестойкость и низкую теплопроводность; имеет нейтральный состав продуктов твердения; благодаря значительному количеству химически связанной воды пригодно для биологической защиты. Технологические преимущества производства магнезиального цемента позволяют снизить себестоимость в 2 – 3 раза по сравнению с портландцементом. Обширна область назначения цемента Сореля: ксилолит, фибролит, отделочные и стеновые изделия, архитектурные детали; бесшовные полы.

Основной причиной, сдерживающей широкое распространение магнезиальных вяжущих, является ограниченность разработанных месторождений природных магнезитов, небольшие масштабы применения доломитового сырья. Дефицит природных источников компенсируется использованием техногенных материалов, в частности, отходов жженой магнезии бромных заводов, шламов рассолоочистки производства хлора и каустической соды, отходов флотации талькомагнезита и целлюлозно-бумажных предприятий. Шире вовлекаются в производство вяжущего более распространенные доломитовые породы.

В отличие от других вяжущих магнезиальный цемент затворяется водными растворами хлорида и (или) сульфата магния. Широко используются растворы бишофита, карнолита. В качестве затворителя для магнезиальных вяжущих можно применять также отходы производства травильных цехов в смеси с серной кислотой, бисульфат натрия, хлористый цинк, сульфат железа, азотнокислый магний, бисульфитный раствор и сульфитный щелок целлюлозно-бумажных предприятий, силикатсодержащий отход – пену от производства солей натрия и калия, а также растворы борной кислоты, алюмината натрия, карбоновых и гидрооксикарбоновых кислот, мочевины.

Исторически сложилось так, что, несмотря на потребность строительства и промышленности строительных материалов в магнезиальном вяжущем,

Казахстане и России, где сосредоточены основные месторождения магнезиального сырья стран СНГ, нет промышленного производства, позволяющего прямым обжигом природного магнезита получать качественный активный каустический магнезит целевого назначения. Вяжущее – уловленная пыль, образующаяся при производстве спеченного периклазового порошка – порошок магнезиальный каустический (ПМК–75). Использование в строительстве вяжущего, свойства которого изменяются непредсказуемо, проблематично.

Магнезиальный цемент, обладая комплексом ценных свойств, не находит широкого применения из-за низкой водостойкости и усадочных деформаций при твердении. Потеря прочности при длительном увлажнении обусловлена растворимостью большинства компонентов затвердевшего камня, включающего гидроксид и гидроксихлориды магния, остаточный оксид магния.

Предпринимают многочисленные попытки повысить водостойкость магнезиального цемента путем введения различных добавок, включающих соединения фосфора, кремния, меди, натрия, алюминия; органические и неорганические кислоты. В состав вяжущего вводят гидрофобизирующие компоненты, защищающие поверхность затвердевших частиц водонепроницаемой пленкой. Известные виды добавок обеспечивают различный эффект, однако в большинстве своем дорогостоящие и дефицитны.

Перспективным направлением повышения водостойкости магнезиального цемента является добавление минерального компонента. Разработаны составы комбинированных водостойких магнезиальных вяжущих на основе добавок вермикулита, серпентинита, цеолитовых пород, талькомагнезитовых руд, природных силикатов магния. Эффективны сочетания магнезиального цемента с электротермофосфорным, доменными, феррованадиевыми шлаками, отходами асбестового производства, золами ТЭС. Формирование водостойких структур при твердении смешанных магнезиальных вяжущих достигается введением изначально водостойких минеральных компонентов, преобразованием неустойчивых к воде продуктов твердения, уплотнением структуры камня.

Сочетание каустического магнезита с природными и техногенными материалами расширяет ассортимент и увеличение объема выпуска магнезиальных цементов. Преимущества смешанных вяжущих в улучшении физико-механических характеристик при одновременной экономии магнезиального цемента и рациональном использовании природных и техногенных силикатов.

Анализ сведений о сырьевой базе магнезиальных вяжущих композиций [10 – 48]; результаты научных исследований; изучение ресурсов северо-западного Казахстана позволяют определить основные группы сырьевых материалов. В качестве магнезиальной основы композиций следует принять каустический магнезит, производимый на предприятиях Челябинской области, граничной с Казахстаном. Ограниченное количество каустического магнезита в композициях исключает многотоннажные перевозки. Учитывая положительный опыт применения каустического доломита, целесообразно в последующем обосновать возможность использования его в смешанных вяжущих. Казахстанские месторождения доломита обеспечат необходимый объем производства каустиче-

ского доломита. Сырьевая база наполнителей магниезиальных композиций, представленная по литературным сведениям, кремнеземистыми породами, может быть расширена за счет железистых и алюмосодержащих материалов. Предложен принцип обоснованного выбора техногенного компонента для магниезиальных композиций. Первый признак – химический состав: материалы с доминированием алюминия, кремния и железа – потенциальное сырье для магниезиальных композиций. Второй признак – минеральный (фазовый) состав: указывает на предпочтительность состава и структуры веществ, носителей алюминия, кремния и железа. Третий признак – происхождение техногенного материала, содержащего обозначенные минералы или фазы. Гидратационная активность техногенного материала, как правило, характеризующегося сложным химико-минеральным составом, зависит от доли наиболее активных соединений и степени влияния других составляющих. Большинство техногенных материалов являются латентными вяжущими. Такие материалы следует подвергать активизации с помощью дополнительных технологических приемов.

Весьма перспективны ячеистые бетоны на основе магниезиальных вяжущих [11, 21, 25, 40, 41, 48]. При этом немногочисленны разработки газомгнезита. Преимуществом технологии магниезиального газобетона перед технологией традиционного ячеистого бетона на цементном или смешанном вяжущем является отсутствие автоклавной обработки.

Пеномагнезит известен с середины прошлого века [25] и продолжает оставаться предметом разработок современных исследователей. Разработки подтверждают, что использование пеномагнезита при изготовлении монолитного утепления зданий и инженерных сооружений целесообразнее, чем традиционного пенобетона, так как возможно получение более легкого материала повышенной прочности. Пеномагнезит отличается ускоренными сроками схватывания по сравнению с пенобетоном, что позволит производить заливку в укороченные сроки и избавит от длительных технологических перерывов. Для магниезиального пенобетона пониженной плотности прочность при сжатии в возрасте 3 сут превышает таковую для цементного аналога почти в 10 раз, что позволяет сократить время набора распалубочной прочности втрое.

Растущий практический интерес к магниезиальным материалам определяется малой энергоемкостью производства; способностью к интенсивному твердению; высокой прочностью, адгезией к любым видам заполнителей.

Выводы. Получают развитие магниезиальные ячеистые бетоны преимущественно пеноматериалы. Сведения о сульфомагниезиальных, магниезиальносиликатных ячеистых композициях весьма немногочисленны. Необходимы разработки технологии ячеистых магниезиальных бетонов, обеспечивающих формирование прочного каркаса межпоровых перегородок. Весьма актуальны исследования способов поризации, направленных на образование замкнутой мелкой пористости. Требуется совершенствование приемы приготовления сырьевых масс и формования изделий на основе сложных магниезиальных композиций.

1.2 Особенности приготовления магниезальных пеномасс

Затворение магниезальных вяжущих и композиций растворами солей повышает гидратационную активность оксида магния, предотвращает опасные деформации. Предпочтительность раствора хлорида магния обусловлена высокими темпами твердения и прочностью камня вяжущего.

Для приготовления пенобетонных смесей используют рабочий раствор – основу для образования пены, состоящий из затворителя и пеноконцентрата.

Представляет интерес характер поризации магниезальных формовочных масс при использовании многокомпонентного рабочего раствора.

Исследовано влияние состава и условий приготовления затворителя на свойства магниезальных пеномасс.

Объект исследования – пеномассы для получения ячеистых бетонов на основе смешанных магниезальных вяжущих оксихлоридного твердения.

Композиционные вяжущие готовили добавлением к каустическому магнезиту строительного гипса или силикатного техногенного материала.

Для получения ячеистых смесей использовали «Унипор» – пеноконцентрат на белковой основе и синтетические пенообразователи – известные моющие средства, обозначенные условно «А1» и «F1».

Пеномассы готовили по одностадийному методу: суспензию, полученную перемешиванием всех компонентов, вспенивали в смесителе миксерного типа. Свойства пены и пеномассы (вспененная суспензия) оценивали по кратности, осадке (уменьшение объема пены за 80 мин, %), истечению жидкости (количество жидкости, отделившейся от пены за 80 мин, %), плотности.

Исследовано влияние плотности затворителя на свойства пены. Раствор $MgCl_2$ различной плотности смешивали с пенообразователем «Унипор». Концентрация пенообразователя в растворе соли составляла 2 %. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.1.

Повышение концентрации $MgCl_2$ в растворе обеспечивает получение пены более плотной структуры с меньшим истечением жидкости.

Таблица 1.1 – Влияние плотности затворителя на стойкость пены

Плотность раствора $MgCl_2$, кг/м ³	Кратность пены	Стойкость пены в течение 80 мин	
		истечение жидкости, %	осадка пены, %
1100	5,8	40	12
1150	5,7	32	8
1200	5,5	23	4
1250	4,9	20	4

Для формирования устойчивой мелкопористой пены предпочтителен раствор $MgCl_2$ с плотностью 1200 кг/м³. Дальнейшее повышение плотности раствора затворителя почти не меняет состояния массы.

Исследовано влияние вида пеноконцентрата на свойства пены, образованной из воды и водного раствора хлорида магния оптимальной плотности. Концентрация пенообразователей «Унипор», «А1» и «F1» в рабочем растворе составляла 2 – 4 %. Результаты испытаний свидетельствуют о влиянии состава затворителя на вспениваемость массы (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Влияние состава рабочего раствора на свойства пены

Пенообразователь	Плотность пены, кг/м ³ , на основе		Кратность пены на основе	
	воды	раствора MgCl ₂	воды	раствора MgCl ₂
«Унипор»	173	195	5,8	6,15
«А1»	130	1040	7,7	1,15
«F1»	94	1200	10,6	1,01

Синтетические пенообразователи эффективны для водного затворителя, с которым образуют устойчивую пену. Пены из солевого раствора более плотные. Вспениваемость раствора MgCl₂ возрастает при введении протеинового пеноконцентрата «Унипор». При использовании синтетических пеноконцентратов «А1» и «F1» вспениваемость солевого раствора снижается, и образуются неустойчивые пены с меньшей кратностью.

Для получения гипсосодержащих пеномасс предпочтителен водный раствор пеноконцентрата «F1», так как формовочные смеси на основе других пенообразователей растрескивались при затвердевании.

Формирование и устойчивость пористой структуры определяется оптимальным количеством пенообразователя и жидко-твёрдого отношения (Ж/Т) исходной смеси. Результаты испытаний указывают на высокую чувствительность пенобетона к изменению доли жидкого компонента. Известно, что Ж/Т влияет на прочность межпоровых перегородок пенобетона. Уменьшение Ж/Т приводит к увеличению прочности пенобетона, однако при этом ухудшаются технологические параметры формовочной смеси. При увеличении содержания жидкого компонента вероятно расслаивание пенобетонной массы и повышение усадки изделий. Изменение соотношения «жидкое : твёрдое» позволяет регулировать среднюю плотность бетона. Однако использовать такой прием следует весьма осторожно, чтобы исключить резкий спад прочности. Для исследуемых составов приняты значения Ж/Т = 0,9 – 1,0.

Известна эффективность магнитной обработки воды затворения бетонных смесей: магнитное поле ориентирует молекулы воды определенным образом, повышая активность затворителя и обеспечивая рост прочности бетона.

Исследованы пены, приготовленные из рабочих растворов: водного и раствора хлорида магния (плотность 1200 кг/м³). Концентрация пенообразователя в растворах 3 %. Наряду с обычными растворами, использовали жидкости, омагниченные на лабораторной установке в течение 3 мин (сила тока 4 А).

В таблице 1.3 приведены характеристики пены, полученной из раствора пеноконцентрата «Унипор» способами, отличающимися состоянием воды.

Таблица 1.3 – Влияние омагничивания рабочего раствора на свойства пены

	Способ	Плотность пены, кг/м ³	Кратность пены	Стойкость пены	
				время, мин	$\frac{\text{объем стойкой пены}}{\text{объем исходной пены}}$
<i>Затворитель – вода</i>					
1	Вода + пеноконцентрат	94	9,7	20	0,98
				40	0,97
				60	0,91
				80	0,80
2	Вода (омагниченная) + пеноконцентрат	83	11,7	20	0,90
				40	0,80
				60	0,68
				80	0,58
3	Вода + пеноконцентрат (омагниченные)	83	11,8	20	0,97
				40	0,97
				60	0,97
				80	0,92
<i>Затворитель – водный раствор хлорида магния</i>					
1	Вода + хлорид магния + пеноконцентрат	264	4,3	20	1,00
				40	0,99
				60	0,98
				80	0,96
2	Вода (омагниченная) + хлорид магния + пеноконцентрат	234	4,6	20	1,00
				40	0,98
				60	0,96
				80	0,95
3	Вода + хлорид магния (омагниченные) + пеноконцентрат	228	4,9	20	0,99
				40	0,97
				60	0,95
				80	0,94
4	Вода + пеноконцентрат (омагниченные) + хлорид магния	220	5,0	20	0,98
				40	0,95
				60	0,93
				80	0,92
5	Вода + хлорид магния + пеноконцентрат (омагниченные)	285	3,7	20	1,00
				40	0,99
				60	0,98
				80	0,97

В способе 1 использовали обычную воду, в способе 2 – воду омагничивали перед приготовлением рабочего раствора; в способе 3 – омагничивали рабочий раствор, включающий воду и пеноконцентрат, что обеспечило повышенную устойчивость пены.

При приготовлении пены из хлористого затворителя реализовано пять способов, отличающихся состоянием рабочего солевого раствора (таблица 1.3).

В первом способе пену получали из раствора $MgCl_2$ с добавлением пеноконцентрата «Унипор».

Во втором способе из омагниченной воды готовили раствор хлорида магния и пеноконцентрата.

В третьем способе омагничиванию подвергали раствор $MgCl_2$, в который затем добавляли пеноконцентрат.

В четвертом способе омагничивали раствор пеноконцентрата, в который затем добавляли хлорид магния.

В пятом способе магнитной обработке подвергали сложный раствор, содержащий хлорид магния и пеноконцентрат.

Результаты испытаний показали, что, магнитная обработка жидкости затворения позволяет регулировать состояние пеномассы. Влияние омагничивания на поризацию пены наиболее выразительно при обработке солевого раствора, содержащего пеноконцентрат (способ 5).

Исследование влияния омагниченного раствора $MgCl_2$ на гидратацию и твердение вяжущих выявило предпочтительность обработанной воды для магнезиальносиликатной композиции из каустического магнезита и силикатного компонента – отходов обогащения скарново-магнетитовых руд (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Влияние обработки солевого затворителя на твердение магнезиальных вяжущих

Состав вяжущего, %			Вид затворителя	Предел прочности при сжатии, %, в возрасте, сут*	
каустический магнезит	строительный гипс	отходы обогащения руд		1	28
100	0	0	раствор $MgCl_2$	40	100
60	40	0		30	95
70	0	30		27	110
100	0	0	омагниченный раствор $MgCl_2$	42	94
60	40	0		28	90
70	0	30		45	102

* Здесь и в таблицах 1.5 и 1.6 за 100% принят предел прочности при сжатии камня вяжущего (пенобетона) из каустического магнезита в возрасте 28 сут.

Кристаллогидратную основу камня вяжущего образуют гидрооксихлориды магния $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ и $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (рисунок 1.1). При незначительных отличиях в содержании гидратных комплексов, камень магнезиальносиликатного вяжущего, затворенного активированным раствором хлорида магния, характеризуется преимущественно тонковолокнистыми частицами с повышенной степенью свойлачивания (рисунок 1.2).

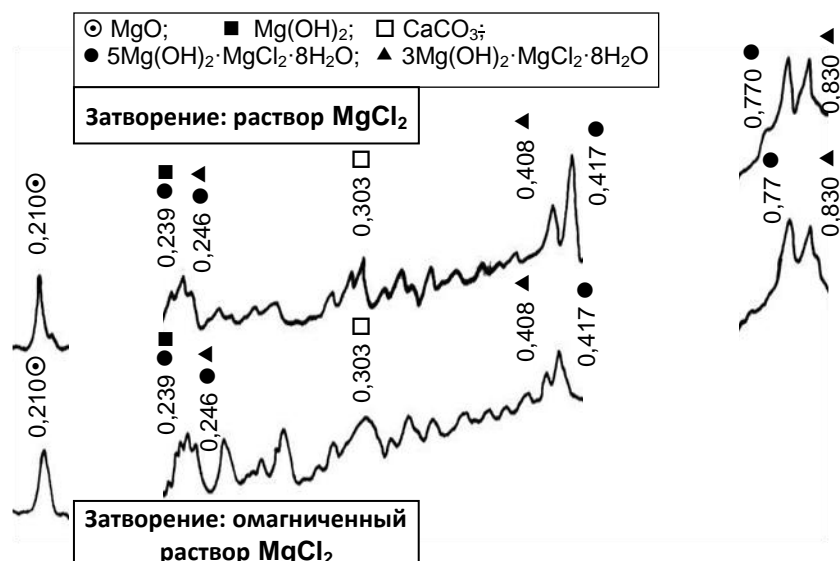
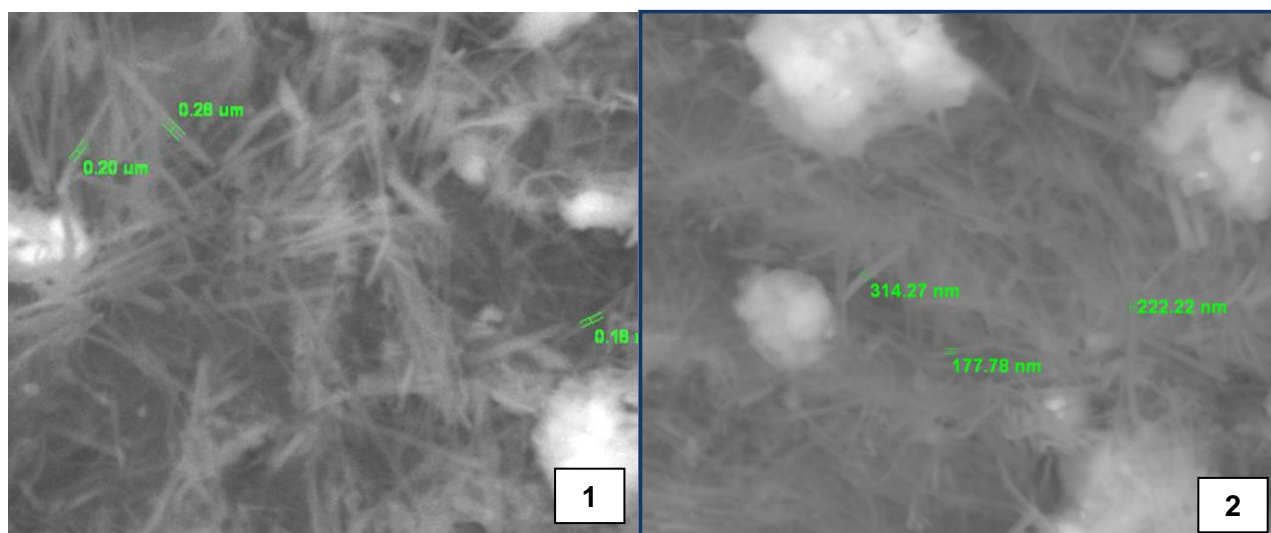


Рисунок 1.1 – Фрагменты дифрактограмм магнезиальносиликатного вяжущего (3 сут твердения)



1 – раствор $MgCl_2$; 2 – омагниченный раствор $MgCl_2$

Рисунок 1.2 – Камень магнезиальносиликатного вяжущего оксихлоридного твердения в возрасте 3 сут (x 5000)

Исследована двухкомпонентная композиция из каустического магнезита и строительного гипса (таблица 1.5). Пеномассы готовили с использованием раствора $MgCl_2$ плотностью 1200 кг/м^3 . Концентрация пенообразователя «Унипор» в растворе 2 %. Сравнительный анализ результатов испытаний сульфомагнезиальных композиций плотной и ячеистой структуры свидетельствует об отрицательном влиянии пенообразователя «Унипор» на твердение гипсосодержащих материалов. Неоднозначность влияния пеноконцентратов различного происхождения на составляющие смешанного вяжущего обуслови-

ла необходимость раздельного приготовления пеномасс для сульфомагнезиального пенобетона путем вспенивания суспензий вяжущих.

Способ предусматривает подготовку и последующее смешение двух пеномасс (рисунок 1.3). Магнезиальную пеномассу на солевом затворителе и пеноконцентрате «Унипор» смешивают с гипсовой пеномассой, полученной на водном затворителе и синтетическом пеноконцентрате «F1».

Таблица 1.5 – Свойства сульфомагнезиальных композиций

Состав вяжущего, %		Предел прочности при сжатии, %, камня вяжущего в возрасте 28 сут	Средняя плотность пенобетона, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, %, пенобетона в возрасте 28 сут
каустический магнезит	строительный гипс			
100	0	100	504	100
80	20	75	496	65
70	30	90	481	51
60	40	95	502	43
50	50	97	495	31
40	60	84	452	25

Пеномассы готовят в смесителе миксерного типа в течение 40 с. Формовочную смесь получают в той же установке путем перемешивания двух пеномасс в течение 1 мин.

Разработанный способ раздельного приготовления пеномасс позволяет повысить прочность сульфомагнезиального ячеистого бетона почти вдвое и достичь показателей пенобетона из каустического магнезита (таблица 1. 6).

Таблица 1.6 – Свойства сульфомагнезиального пенобетона из пеномасс раздельного приготовления

Состав вяжущего, %		Средняя плотность пенобетона, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, %, пенобетона в возрасте 28 сут
каустический магнезит	строительный гипс		
100	0	493	100
80	20	501	83
70	30	489	103
60	40	481	78
50	50	475	56
40	60	463	48

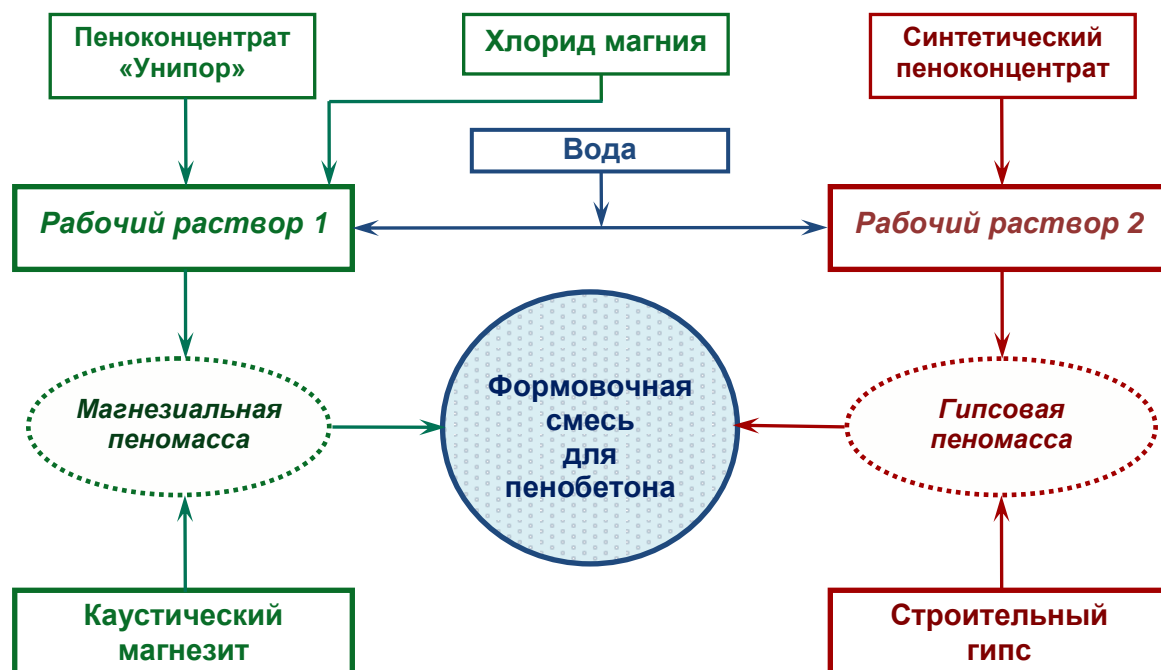


Рисунок 1.3 – Схема отдельного приготовления пеномасс для сульфомагнезиального пенобетона

Магнезиальные вяжущие растворами солей, преимущественно $MgCl_2$, это повышает растворимость MgO в воде:



С другой стороны, оксид магния взаимодействует с хлоридом магния, что приводит к образованию нерастворимого гидроксидхлорида магния:



При получении ячеистых магнезиальных композиций в раствор хлорида магния для процесса пенообразования добавляются ПАВ. Выбор ПАВ зависит от реакции среды раствора. В водном растворе хлорид магния подвергается гидролизу:



В результате гидролиза реакция раствора становится слабо кислой, pH среды изменяется от 6,75 до 5,30 в пределах концентрации раствора $MgCl_2$ 1,5 – 3,5 моль/л. При плотности раствора хлорида магния 1200 кг/м^3 pH = 5,6.

Для пенообразования магнезиальных композиций необходимы ПАВ катионного или амфотерного типа, эффективные в слабой кислой среде.

В качестве ПАВ используют пеноконцентраты, содержащие олигопептиды и гидролизаты белков, образующие и стабилизирующие пену при $\text{pH} = 6 - 8$.

Выводы. Выраженная химическая активность и регулируемая плотность солевого раствора магниезиальных формовочных масс предопределяет направленный выбор порообразователя с высокой вспенивающей способностью и устойчивостью в среде затворителя.

Многокомпонентный состав магниезиальных смесей расширяет возможности воздействия на процессы поризации за счет изменения состояния, рецептуры и приемов приготовления формовочных масс.

1.3 Твердение и способы поризации магниезиальных композиций

Преимущества сочетания каустического магнезита с сульфатом кальция отмечены в работах [26, 46, 47]. Нашими исследованиями [22, 42] доказана возможность замены до 40 – 60% каустического магнезита полуводным сульфатом кальция. При этом обеспечиваются условия для более полной гидратации магниезиальной и сульфатной составляющих; прочность смешанного вяжущего зачастую превосходит контрольные показатели.

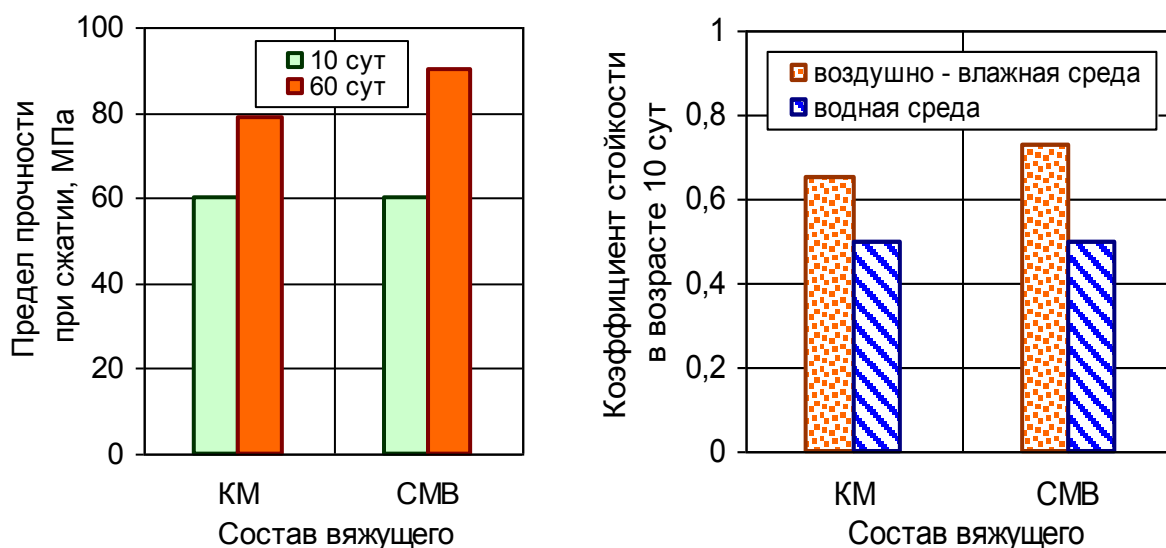
Исследованы процессы твердения и формирования ячеистой структуры сульфомагниезиальных композиций.

Объект исследования – смешанные вяжущие, полученные из каустического магнезита ПМК – 75 и строительного гипса Г–5АII (полугидрат сульфата кальция). Содержание гипсового компонента в различных композициях составляло 0 – 80%. Вяжущие затворяли раствором хлорида магния различной плотности. Прочность камня вяжущих определяли на малых образцах размером 20x20x20 мм, изготовленных из пластичного теста. Фазовый состав затвердевших материалов оценивали дифрактометрическим и термическим методами анализа. Для поризации магниезиальных композиций использовали протеиновый пенообразователь «Унипор». Подготовку пеномассы осуществляли в смесителе миксерного типа, скорость вращения вала 900 об/мин. Строение камня исследовали с помощью электронной микроскопии.

Результаты исследований свидетельствуют, что сульфомагниезиальные композиции не уступают по прочности каустическому магнезиту и характеризуются повышенной стойкостью к действию воды (рисунок 1.4). Твердение сульфомагниезиального оксихлоридного вяжущего протекает при первоначальной гидратации MgO и сопровождается образованием пентагидрооксихлорида магния $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Содержание тригидрооксихлорида магния $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ невелико.

На термограммах затвердевших вяжущих с различным содержанием сульфатного компонента эндотермические эффекты при 140; 210 и 340⁰С характеризуют присутствие гидроксихлоридов магния (рисунок 1.5). При добавлении 20 – 40% полуводного гипса на термограммах усиливается эндоэффект при 120 – 170⁰С, связанный с дегидратацией двуводного гипса. В композиции с наибольшей массой гипсового компонента (60%) уменьшается содер-

жание гидроксихлоридов магния (эндоэффект при 140⁰С), возрастает доля полугидрата сульфата кальция (эндоэффект при 250⁰С). Величина потери массы для вяжущих с содержанием 100; 80; 60 и 40% каустического магнезита соответственно равна, %: 36,6; 35,7; 37,5; 35,1.



КМ – каустический магнезит;
СМВ – сульфомагнезиальное вяжущее (60% каустического магнезита)

Рисунок 1.4 – Влияние вещественного состава магнезиальных вяжущих на прочность и водостойкость камня

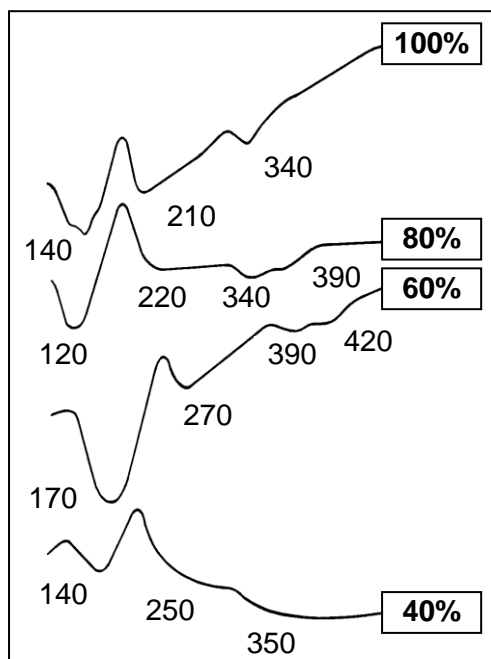


Рисунок 1.5 – Термограммы вяжущих с различным содержанием каустического магнезита после 28 сут твердения

При повышении плотности затворителя от 1200 кг/м³ до 1280 кг/м³ значительная часть оксида магния преобразуется в гидроксихлориды; содержание гидроксида магния уменьшается на 30 – 40%. В камне сульфомагнезиального вяжущего формируется гидроксихлоркарбонат магния $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$ – промежуточное соединение, характерное для низкомагнезиальных композиций.

Добавка $MgCl_2$ ускоряет гидратацию $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, изменяя растворимость фазы. Однако действие добавок, не содержащих одноименных с сульфатом кальция ионов, зависит от их концентрации. Для затворения сульфомагнезиальных вяжущих использовали концентрированный раствор хлорида магния, замедливший гидратацию гипсовой части.

С течением времени твердения по мере связывания $MgCl_2$ в гидроксихлориды магния характер влияния соли затворителя на гидратационные свойства $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ меняется.

С увеличением плотности раствора $MgCl_2$ снижается степень гидратации полугидрата сульфата кальция, и, как результат, минимизируется вклад двухводного гипса в формирование первичного каркаса камня вяжущего.

Замедленная гидратация полугидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, обусловленная повышением концентрации MgO и $MgCl_2$, обеспечивает плавный характер кристаллизации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, способствующий уплотнению и повышению водостойкости камня.

В составе затвердевшего сульфомагнезиального вяжущего зафиксированы фазы, характерные для самостоятельной гидратации компонентов. При этом наибольшая роль в упрочнении и водостойкости сульфомагнезиального камня принадлежит характеру формирования структуры.

Исследования сульфомагнезиальных вяжущих длительного твердения показали, что после 10 лет пребывания на воздухе качественный состав материалов мало изменился. Камень смешанного вяжущего состоит из пентагидроксихлорида и гидроксида магния, двухводного гипса, негидратированных исходных веществ.

Сравнительный анализ дифрактограмм (рисунок 1.6) выявил, что с увеличением концентрации $MgCl_2$ в затворителе растет степень гидратации MgO , повышается содержание пентагидроксихлорида магния, стабильного при длительном твердении. Снижение гидратационной активности полугидрата сульфата кальция обуславливает уменьшение доли двухводного гипса.

Сопоставление структур затвердевшего вяжущего, затворенного различным по концентрации раствором хлорида магния (рисунок 1.7), позволяет предположить, что крупноблочное строение камня делает более уязвимой композицию на основе высококонцентрированного раствора хлорида магния в условиях повышенной влажности.

Это коррелируется с результатами испытаний материалов на водостойкость. Наибольшей устойчивостью к действию влаги характеризуются сульфомагнезиальные композиции с повышенным содержанием гидроксида магния и двухводного гипса.

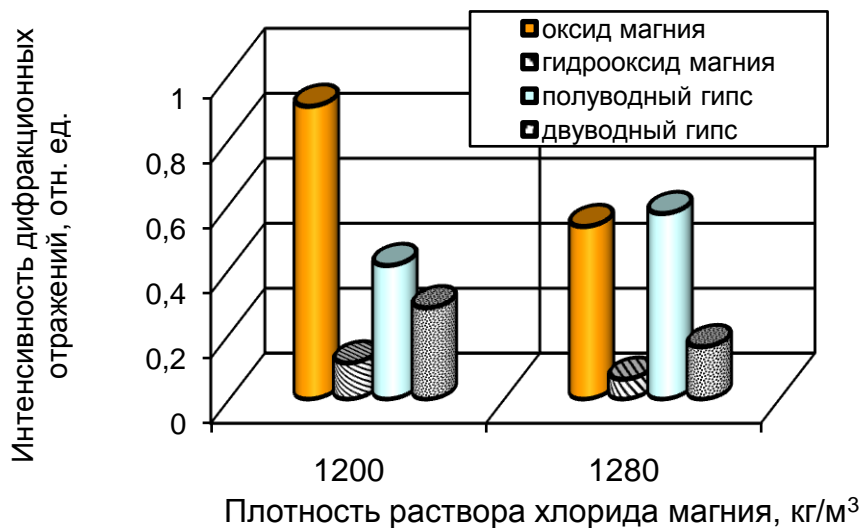


Рисунок 1.6 – Влияние плотности затворителя на содержание основных фаз сульфомagneзиального камня после 10 лет твердения

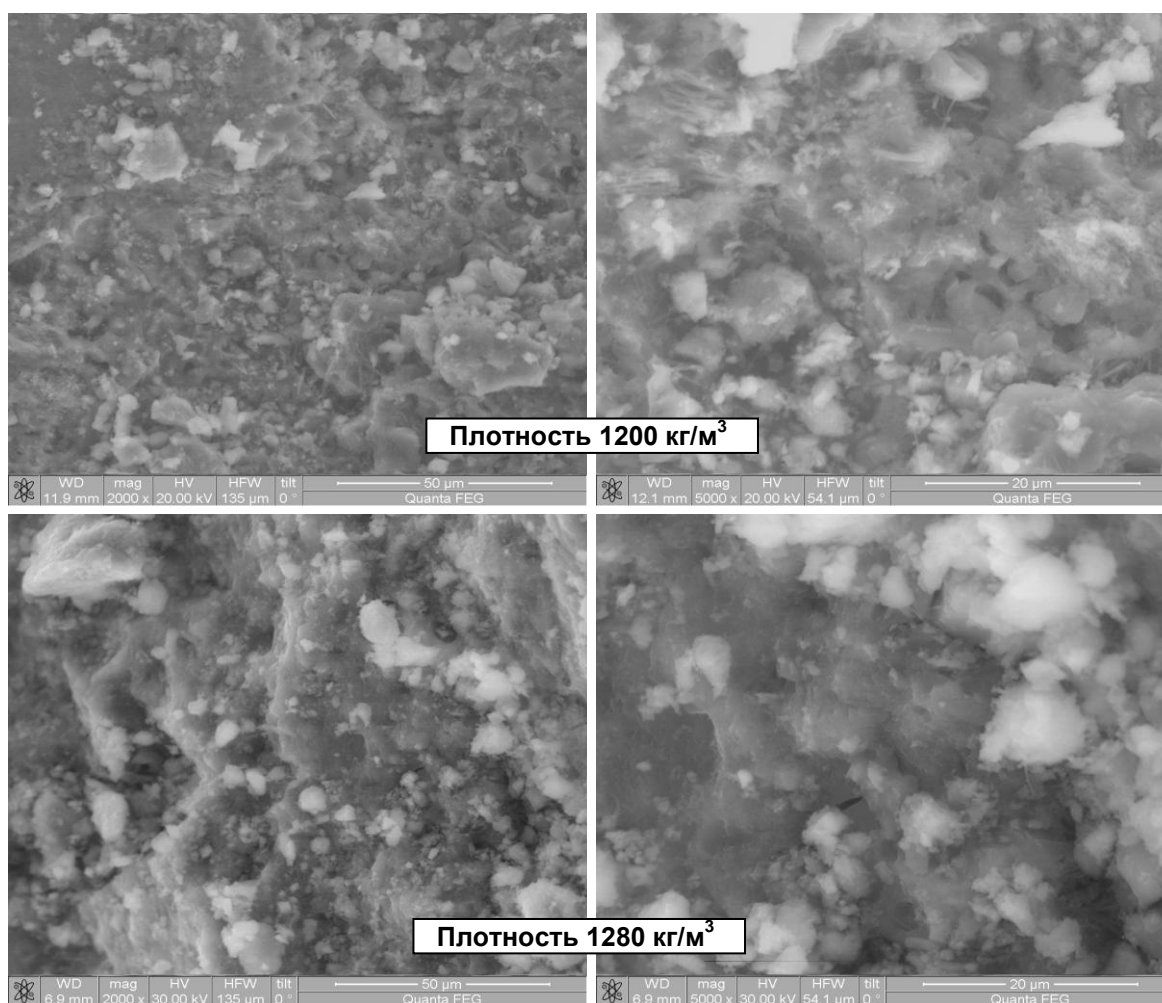


Рисунок 1.7 – Строение камня сульфомagneзиальных вяжущих с затворителем различной плотности после 10 лет твердения (60% каустического магнезита)

Разработанные сульфомагнезиальные вяжущие рекомендованы для изготовления мелкоштучных изделий плотной и ячеистой структуры.

Современная технология пенобетона предусматривает три основных способа приготовления пенобетонной смеси: традиционный (трехстадийный) – раздельное приготовление растворной смеси и пены, последующее перемешивание этих компонентов в специальном смесителе; метод сухой минерализации пены (двухстадийный) – постепенное всыпание сухой смеси в предварительно подготовленную стабильную пену; требует непрерывного перемешивания компонентов; метод вспенивания (одностадийный) – интенсивное одновременное перемешивание всех компонентов до получения пенобетонной смеси.

Формовочные поризованные массы проявляют чувствительность к последовательности введения компонентов, первичному контакту составляющих. Предварительными экспериментами установлено, что одностадийный способ обеспечивает мелкую замкнутую пористость, равномерно распределенную по объему бетона. Способ исключает разрушение первоначально сформированной пены, гарантируя целостность межпоровых перегородок. Организация технологического процесса предусматривает наличие одной установки, обеспечивает компактность линии.

Исследованы пенобетоны из сульфомагнезиальных вяжущих. Выявлено, что снижение прочностных свойств сульфомагнезиальных пенобетонов по сравнению с магнезиальными обусловлено отрицательным влиянием протеинового пеноконцентрата на пенообразующую способность и твердение гипсовых пеномасс. Представляется что, для дальнейшего развития технологии сульфомагнезиальных пенобетонов необходимо уточнение способа приготовления формовочных масс.

Исследованы различные варианты приготовления магнезиальных и сульфомагнезиальных формовочных масс, отличающиеся последовательностью внесения компонентов в общую массу, первичным контактом компонентов, характером воздействия на обрабатываемый материал.

Магнезиальные массы, приготовленные тремя способами (таблица 1.7, рисунок 1.8), различны по количеству и характеристикам пор.

Сульфомагнезиальные массы, приготовленные шестью способами (таблица 1.8), также различаются структурой пенобетона (рисунок 1.9).

Анализ характеристик сульфомагнезиальных пенобетонов различного приготовления позволяет отметить следующее. Отдельное приготовление гипсовой массы обеспечивает энергичное связывание сульфата кальция водой и способствует потере подвижности пеномассы. Наибольший выход пеномассы – при исключении первичного контакта пенообразователя с гипсовым компонентом, учитывая слабое вспенивание гипсовой суспензии с «Унипором».

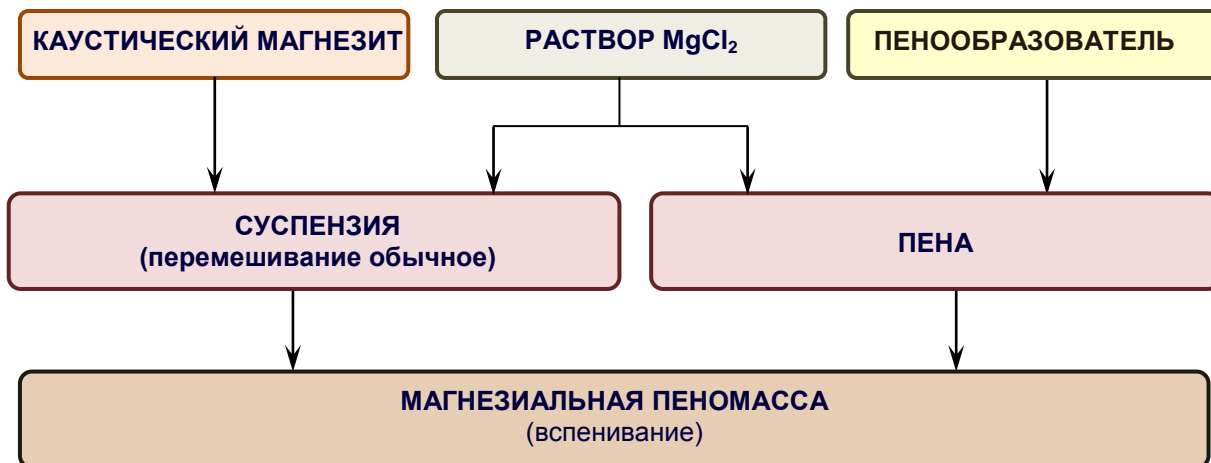
Мелкая однородная пористость достигается при условиях, обеспечивающих энергичное первоначальное непосредственное воздействие на гипсовую массу. Сопоставление характеристик формовочной массы и пенобетона (таблица 1.8, рисунок 1.9) позволяет отдать предпочтение раздельному приготовлению суспензий (рисунок 1.10).

Таблица 1.7 – Влияние способа приготовления формовочной смеси на свойства магнизиальной пеномассы

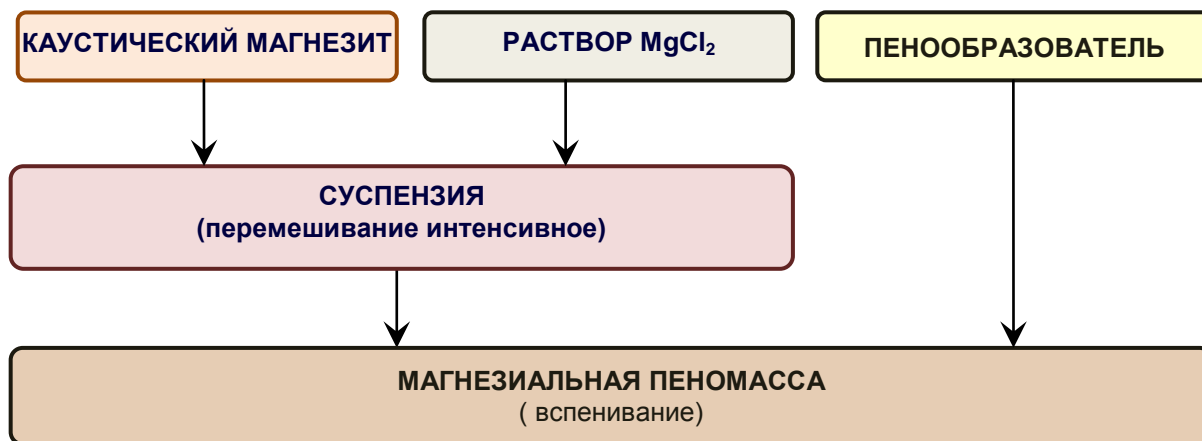
Способ приготовления	Кратность пеномассы	Средняя плотность пенобетона, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа в 14 сут	Особенности пористости
Трехстадийный	4,3	330	2,1	средняя
Предварительное интенсивное перемешивание суспензии	2,5	590	7,3	мелкая
Одностадийный	2,1	610	7,5	очень мелкая

Таблица 1.8 – Влияние способа приготовления формовочной смеси на свойства сульфомагнизиальной пеномассы

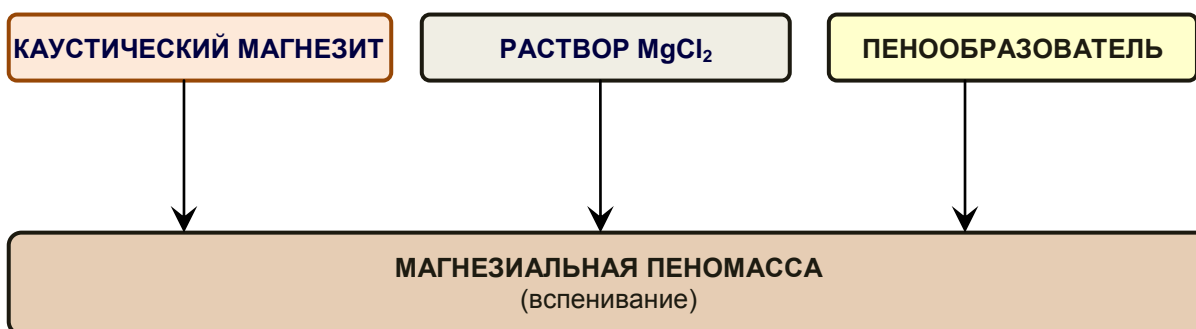
Способ приготовления	Кратность пеномассы	Средняя плотность пенобетона, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа в 14 сут	Особенности пористости
Трехстадийный способ приготовления сульфомагнизиальной пеномассы	4,0	380	1,3	крупная с разрывами
Раздельное приготовление суспензий	4,1	390	1,7	очень мелкая
Предварительное интенсивное перемешивание сульфомагнизиальной суспензии	2,5	690	6,3	средняя
Предварительная подготовка магнизиальной пеномассы	2,3	640	5,3	средняя с пустотами
Предварительная подготовка гипсовой пеномассы	2,5	470	3,5	мелкая
Одностадийный способ подготовки сульфомагнизиальной пеномассы	2,6	640	6,3	мелкая



Трехстадийный способ приготовления магнизиальной пеномассы



Предварительное перемешивание магнизиальной суспензии



Одностадийный способ приготовления магнизиальной пеномассы

Рисунок 1.8 – Способы приготовления магнизиальной формовочной смеси



Рисунок 1.9 – Структура сульфомагнезиального пенобетона различного приготовления

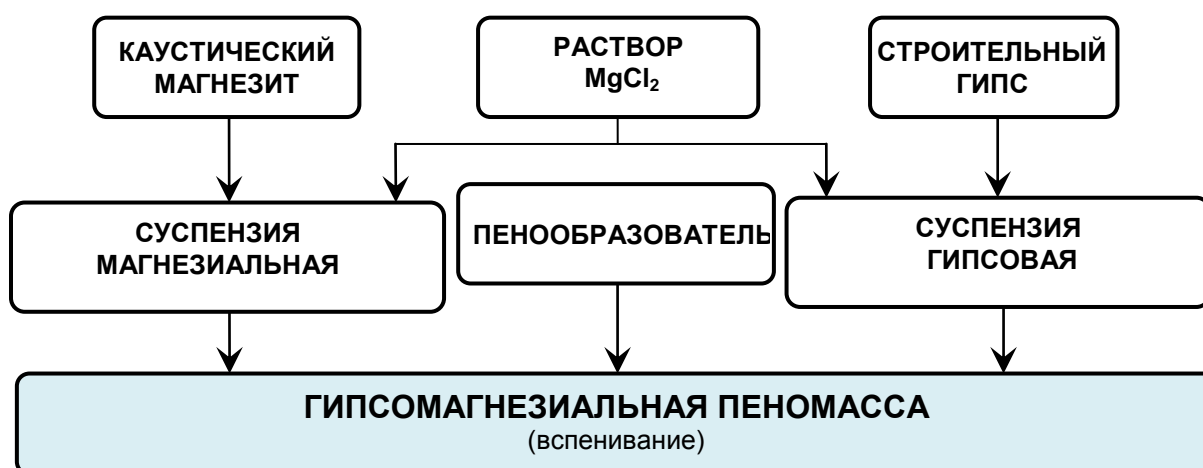


Рисунок 1.10 – Раздельное приготовление суспензий

Создание поризованных материалов на сульфомагнезиальной матрице способно обеспечить nanoармирование ячеистого бетона кристаллогидратами, упрочняющими структуру поризованного камня (рисунок 1.11).

Следовательно, сульфомагнезиальные композиции – эффективная разновидность смешанных малоэнергоемких вяжущих. Многокомпонентный состав и химическая активность составляющих расширяют возможности воздействия на процессы гидратации и структурообразования за счет изменения состояния, рецептуры и приемов приготовления композиции.

Состояние формовочной смеси и структура поризованного материала зависят от условий приготовления пеномассы.

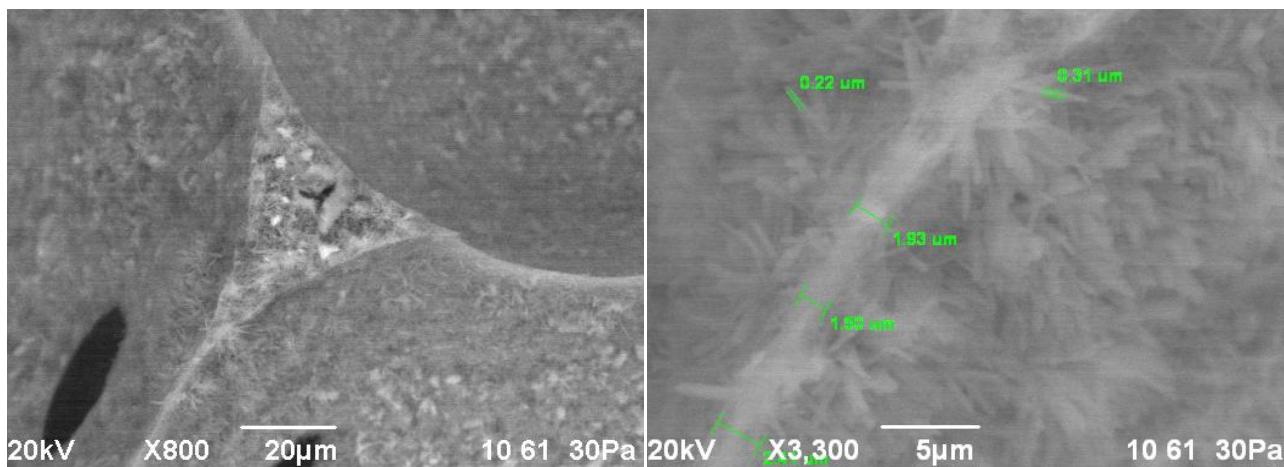


Рисунок 1.11 – Микроструктура сульфомагнезиального пенобетона плотностью 500 кг/м³

Исследование влияния скорости вращения рабочего органа смесителя-миксера на свойства пеномассы позволило выявить следующее. Для получения устойчивой мелкопористой пеномассы с высокой кратностью целесообразна скорость 600 – 1000 об/мин. Конкретное значение скорости зависит от вязкости исходной массы и повышается с ее увеличением.

Весьма существенна для качества пеномассы конструкция движущегося элемента смесителя. Исследовано влияние поверхности контакта рабочего органа смесителя на состояние пеномассы. В эксперименте использовали рабочие органы – «венчики», отличающиеся длиной обмотки проволоки, используемой для повышения площади контакта. Выявлено, что по мере удлинения обмотки качество пеномассы повышается. Кратность пеномассы: без обмотки – 5,0; с обмоткой 100 мм – 6,0; с обмоткой 200 мм – 7,5; с обмоткой 300 мм – 8,5 (рисунок 1.12). Однако дальнейшее увеличение обмотки приводит к снижению кратности и качества пеномассы.

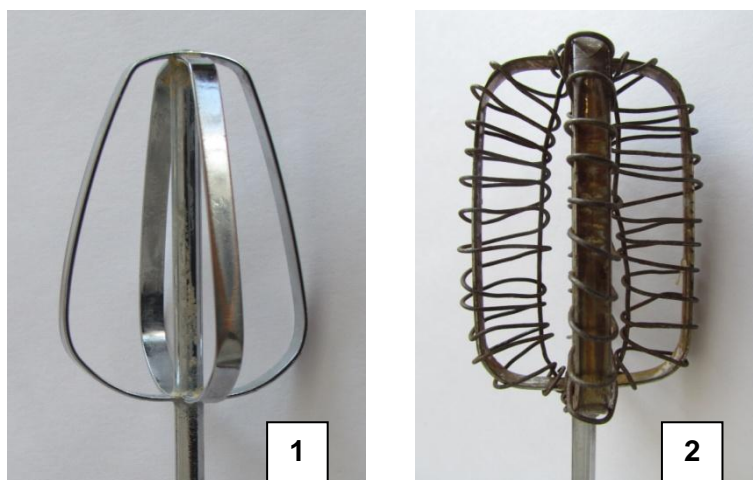


Рисунок 1.12 – Конструкции рабочего органа смесителя: исходный (1) и с обмоткой 300 мм (2)

Выводы. Сравнительный анализ различных способов приготовления формовочной массы для сульфомагнезиального пенобетона свидетельствует о высокой чувствительности объема, вязкости и структуры пеномассы к последовательности смешения компонентов смеси.

Наибольший выход пеномассы наблюдается при отсутствии первичного контакта пенообразователя с гипсовым компонентом. Мелкая однородная пористость достигается при условиях, обеспечивающих энергичное первоначальное непосредственное воздействие на гипсовую массу.

Для формирования равномерной мелкой пористости и удовлетворительных показателей прочности целесообразно раздельное приготовление магниезиальной и гипсовой суспензий.

Объем и структура пеномассы зависят от скорости вращения и от поверхности контакта с движущимся элементом смесителя.

1.4 Способы дополнительной поризации магниезиальных композиций

Исследована возможность снижения плотности магниезиальных пенобетонов за счет дополнительных приемов поризации.

В качестве сырья использовали: смешанное магниезиально-шлаковое вяжущее, содержащее 50% каустического магнезита; пенообразователь; пенополистирол; перекись водорода; затворитель – раствор хлористого магния.

При использовании пеноконцентрата (ПК) ячеистая структура формируется за счет механического вовлечения и равномерного распределения воздуха при перемешивании массы в миксере. Пористость однородная, замкнутая, мелкая с диаметром ячеек 0,1 – 1 мм (рисунок 1.13, таблица 1.9).

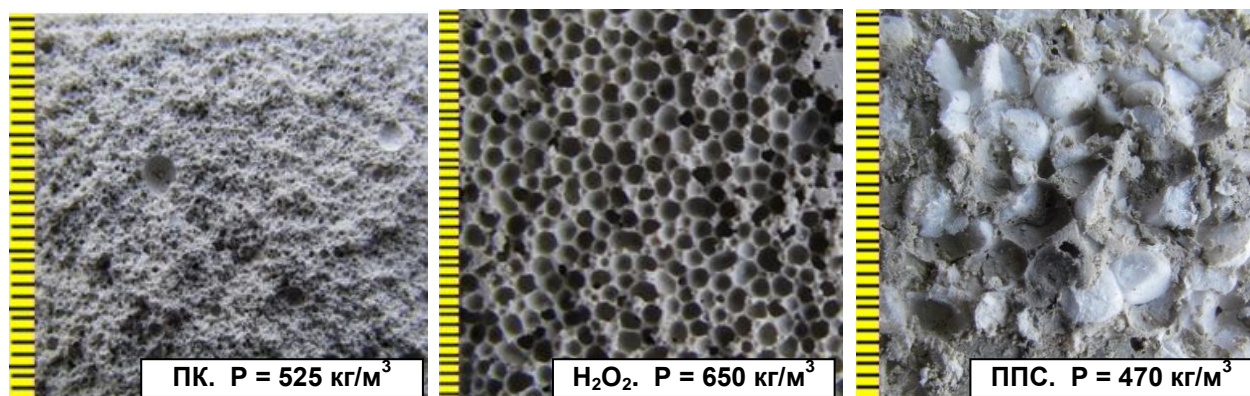


Рисунок 1.13 – Влияние вида порообразователя на структуру композитов

Эффективность газообразователя – пероксида водорода H_2O_2 зависит от консистенции формовочной массы. Из высокоподвижной массы газ вырывается. В чрезмерно вязкой массе увеличение объема газа ограничено, образуются разрывы и щелевидные поры (рисунок 1.13, таблица 1.9).

Для эффективного использования пенополистирола (ППС) необходима пластичная вязкая масса, обволакивающая гранулы (рисунок 1.13, таблица 1.9).

Таблица 1.9 – Свойства поризованных магнизиальных композитов

Порообразующий компонент	Диаметр расплыва массы, мм	Плотность композита, кг/м ³	Прочность при сжатии композита, МПа
Нет	108	2050	50,0
Нет	250	1500	22,5
ПК	230	525	4,0
H ₂ O ₂	240	650	4,6
Гранулы ППС	150	470	2,0
ПК + ППС	108	335	1,0
ПК + H ₂ O ₂	230	290	1,2
ПК + H ₂ O ₂ + ППС	108	220	0,8

Показана целесообразность сочетания ПК и H₂O₂. В пеномассе создаются условия для выделения, распределения и удерживания мелких пузырьков кислорода. Использование пероксида водорода для поризации композиций наиболее эффективно в области рН 5 – 9. Присутствие в растворе солей магния и кальция уменьшает скорость разложения пероксида водорода, а наличие ионов железа увеличивает скорость реакции. Определены предпочтительные концентрации пероксида водорода в составе формовочных масс, которые зависят от вещественного состава смеси, вязкости массы, темпов структурообразования, вида пеноконцентрата. Введение 1,25 – 1,75% перекиси водорода позволяет снизить среднюю плотность ячеистого композита в среднем с 650 – 700 до 300 – 450 кг/м³. Пероксид водорода, снижая плотность пенобетона, зачастую нарушает целостность структуры ячеек, разрывая поры и формируя открытую пористость (рисунки 1.14, 1.15). Установлено, что предварительный подогрев затворителя и добавление перекиси водорода в общую массу формирует мелкую равномерно распределенную пористость.

При совмещении ПК и ППС готовили пеномассу, затем добавляли гранулы и перемешивали (таблица 1.9). Для понижения плотности композитов целесообразна комплексная поризация: созданная при помощи пероксида водорода и пеноконцентрата ячеистая масса омоноличивает гранулы пенополистирола (таблица 1.9). При совмещении пеноконцентрата и гранул пенополистирола сначала готовили пеномассу, затем добавляли гранулы ППС и перемешивали смесь до однородного состояния. Порообразующие компоненты дополняют друг друга, создавая структуру с плотностью 300 кг/м³ и менее (рисунок 1.16).

Для понижения плотности композитов использована комплексная поризация, предусматривающая сочетание всех порообразователей. Созданная при помощи пероксида водорода и пеноконцентрата поризованная масса омоноличивает гранулы пенополистирола (рисунок 1.17).

Выводы. Установлена возможность формирования поризованной структуры магнизиальных бетонов за счет различных технологических приемов, совмещения механизмов поризации. Показана возможность дополнительной поризации пеномассы за счет газообразующей добавки и пустотелых гранул.

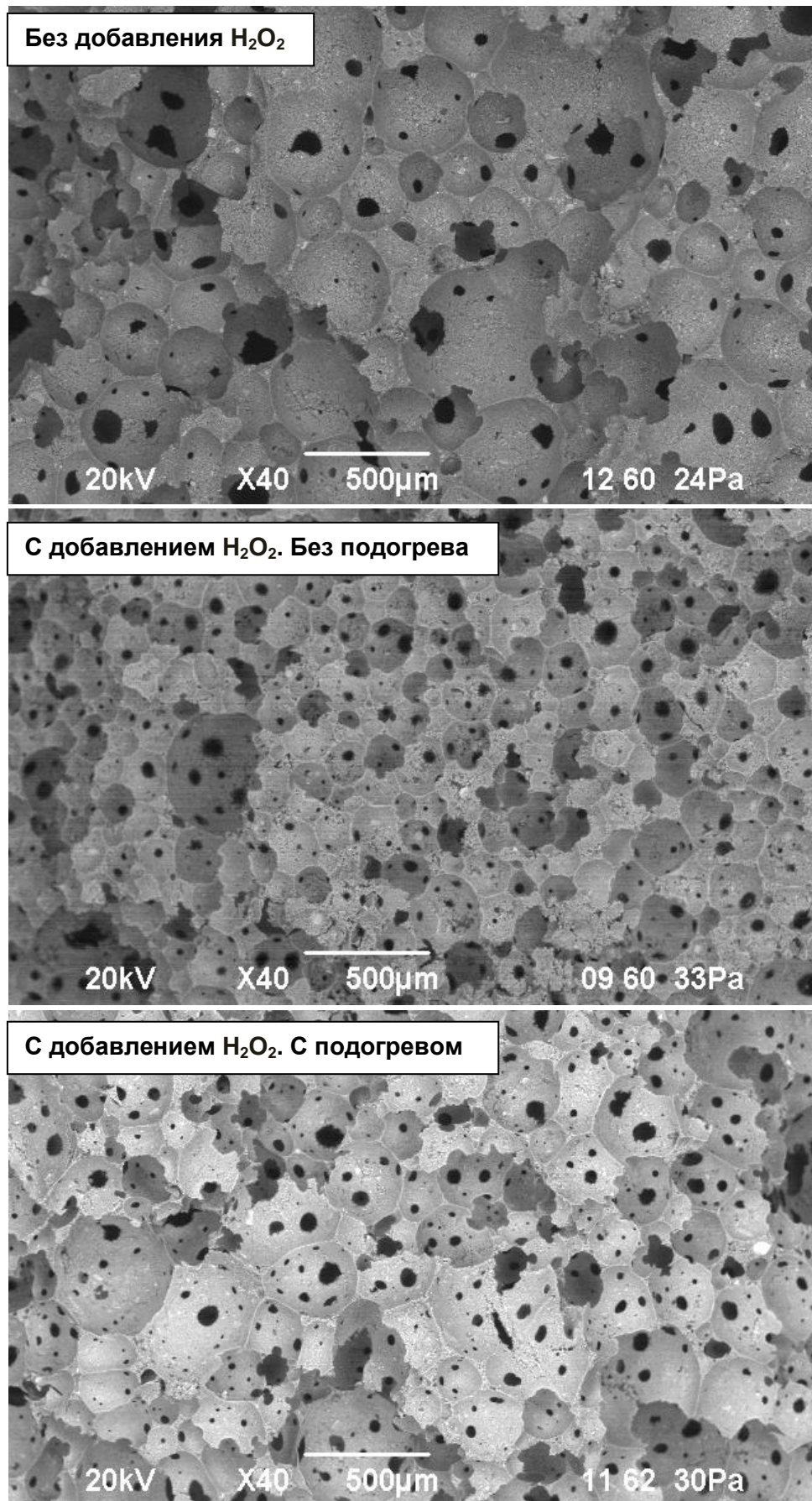


Рисунок 1.14 – Влияние H₂O₂ на структуру магниального пенобетона

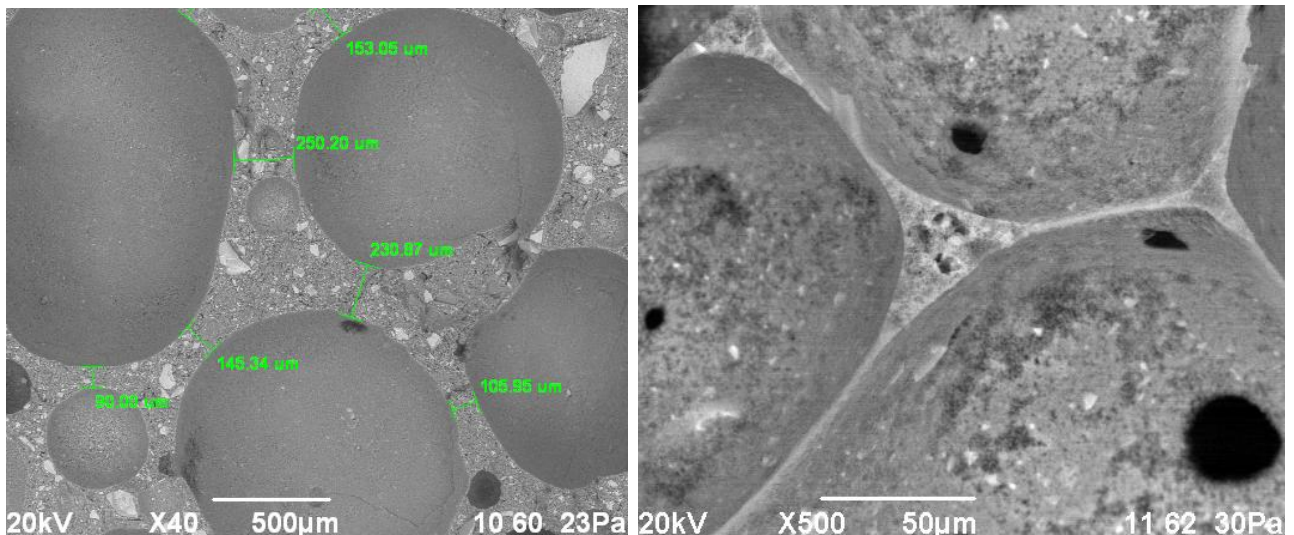


Рисунок 1.15 – Микроструктура пор магнезиального пенобетона с H_2O_2

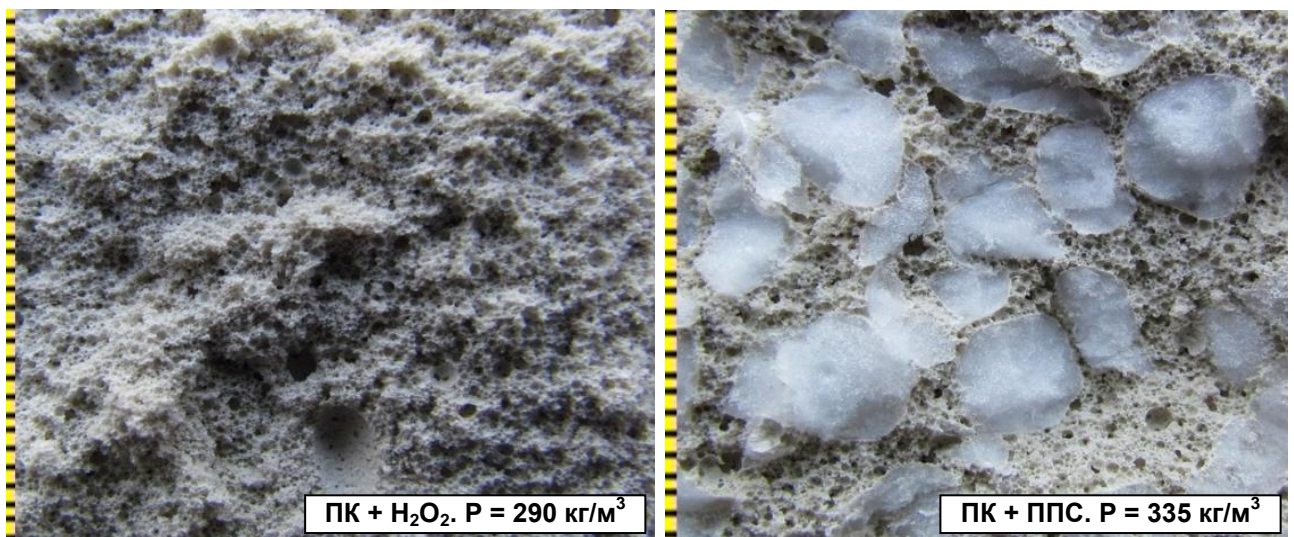


Рисунок 1.16 – Структура композитов с комбинированной поризацией массы



Рисунок 1.17 – Структура магнезиального композита комплексной поризации

1.5 Магнезиальные композиционные материалы волокнистой и комбинированной структуры

Для разработки магнезиальных композиций, наряду с каустическим магнезитом, использовано смешанное вяжущее из каустического магнезита и строительного гипса. Для исследования приготовлены композиции из каустического магнезита, гипсомагнезиального вяжущего с содержанием строительного гипса 40 % (54 %), опилки фракции 1,25 – 2,5 мм (30 %), микросфера (16 %), и раствор хлорида магния плотностью 1240 кг/м³.

Вяжущее вещество, микросфера и опилки смешивали до однородной массы. После затворения раствором хлорида магния образовалась пластичная состояния масса. Результаты эксперимента в таблице 1.10. Сравнительная характеристика показателей прочности свидетельствует, что композиты на основе гипсомагнезиального вяжущего с меньшей плотностью не уступают по прочности материалу на основе каустического магнезита.

Таблица 1.10 – Влияние вида вяжущего вещества на свойства композита

Содержание строительного гипса, %	Жидкое : твердое	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут	
			3	7
0	0,74	925	7,7	9,2
40	0,66	909	10,1	11,4

В экспериментах использовано гипсомагнезиальное вяжущее, содержащее 25 % строительного гипса. Заполнители – древесные опилки фракции 0,315 – 0,14 мм и микросфера, взятые в соотношении 70:30. Затворитель – раствор хлорида магния.

Формовочную смесь готовили в следующем порядке: затворение гипсомагнезиального вяжущего раствором хлорида магния; добавление микросферы и опилок; перемешивание до однородной массы. Влияние количества вяжущего вещества на свойства композитов в таблице 1.11, на рисунках 1.18,1.19.

Таблица 1.11 – Влияние количества вяжущего вещества на свойства композитов

Состав твердой составляющей смеси, %		Жидкое:твердое	Плотность, кг/м ³
гипсомагнезиальное вяжущее	заполнитель (опилки : микросфера – 70:30)		
50	50	0,84	1002
40	60	0,90	1035
30	70	0,96	823
20	80	1,42	810

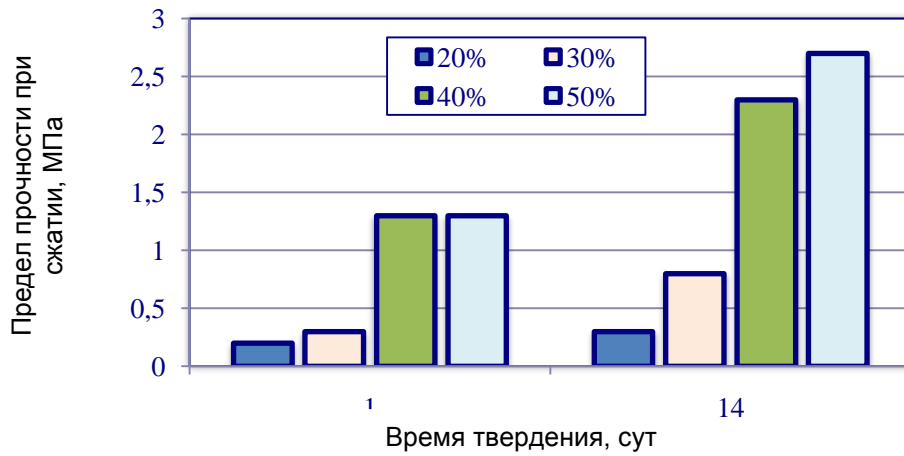


Рисунок 1.18 – Влияние количества вяжущего вещества на прочность гипсомагнезиального композита

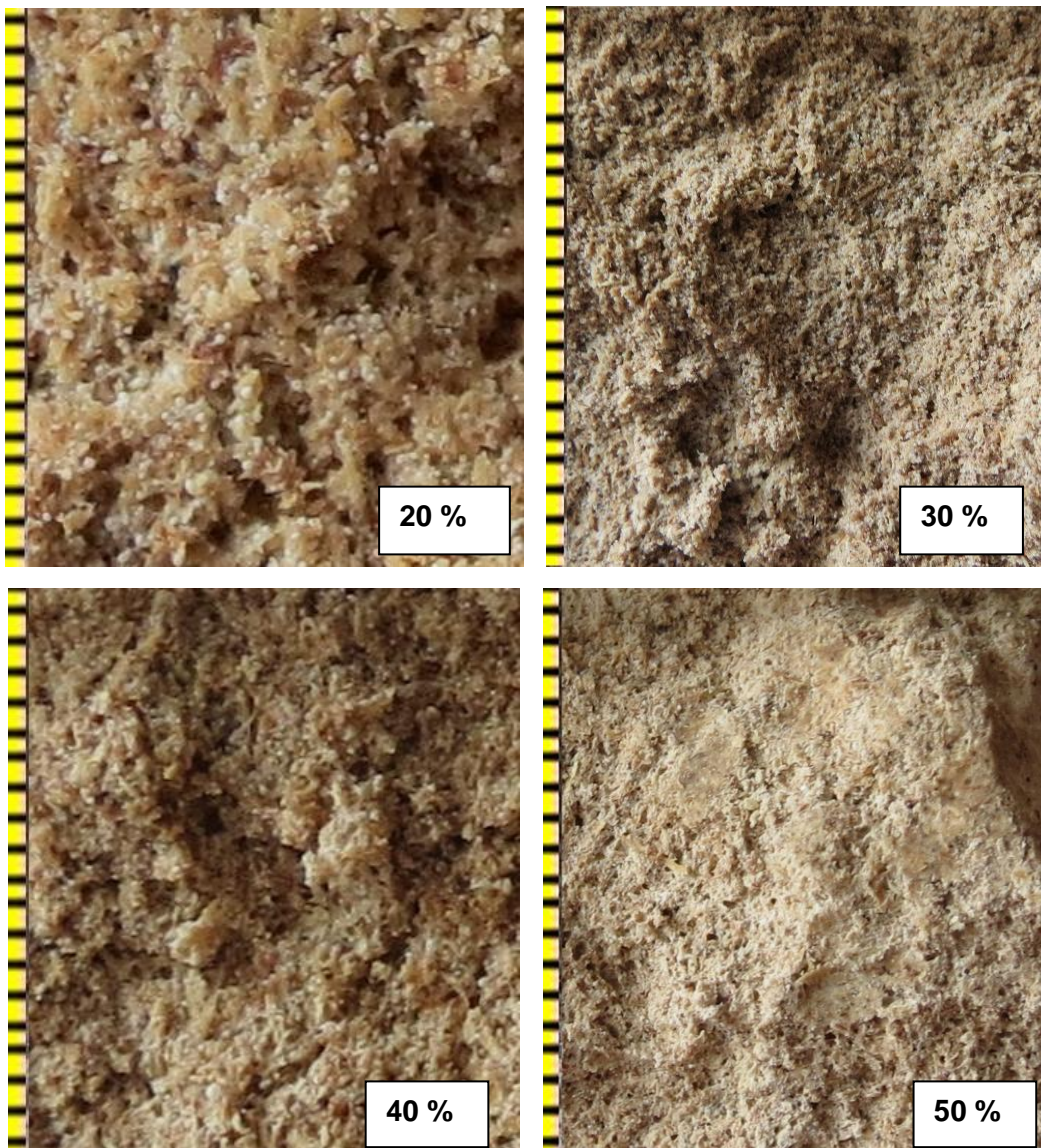


Рисунок 1.19 – Структура композитов с различным количеством вяжущего

С уменьшением количества вяжущего вещества наблюдается снижение прочности, плотности, увеличение отношения «жидкое : твердое», так как пористая структура опилок обуславливает отток затворителя. Существенный дефицит вяжущего вещества в формовочной массе наблюдается при содержании 30 % и менее: образуется рыхлая масса.

Для получения композитов использованы каустический магнезит, опилки разных фракции и микросфера, раствор хлорида магния. Соотношение «каустический магнезит: опилки» равно 4:1, соотношение «каустический магнезит, опилки и микросфера» 7:2:1. Результаты испытаний в таблицах 1.12 и 1.13. Структура приведена на рисунке 1.20

Таблица 1.12 – Влияние фракций опилок на свойства композитов

Фракция опилок, мм	Жидкое : твердое	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут	
			3	7
–	0,54	2015	26,6	27,3
2,5 – 1,25	0,60	1396	15,2	32,5
1,25 – 0,63	0,52	1443	21,8	30,2
0,63 – 0,315	0,60	1433	18,8	31,5
0,315 – 0,14	0,72	1623	19,1	27,4

Таблица 1.13 – Влияние состава заполнителей на свойства композиций

Микросфера, %	Фракция опилок, мм	Жидкое: твердое	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут	
				3	7
10	2,5 – 1,25	0,60	1336	15,7	26,0
10	1,25 – 0,63	0,58	1226	18,2	29,0
10	0,63 – 0,315	0,60	1175	14,3	20,4
10	0,315 – 0,14	0,68	1121	13,6	17,3
0	–	0,54	2015	26,6	27,3

Результаты исследований влияния фракционного состава древесных опилок на прочность при сжатии показали, что при уменьшении размера частиц увеличивается плотность. В возрасте 3 сут наибольшую прочность имеют образцы с фракцией 1,25 – 0,63 мм; в возрасте 7 сут – с крупными опилками.

Для оптимизации процесса исследования, целенаправленного экспериментального поиска, повышения результативности исследовательской деятельности используют математическую теорию планирования эксперимента.

Условия эксперимента отражены в таблице 1.14. Матрица планирования эксперимента в таблице 1.15. Используются каустический магнезит (КМ), строительный гипс (Г), опилки, микросфера (Мсф) в разном соотношении вяжущего вещества и заполнителя (ВВ:ЗП).



Рисунок 1.20 – Структура композитов с различным соотношением «опилки : микросфера»

Таблица 1.14 – Условия эксперимента

Факторы		Уровни варьирования		
натуральный вид	кодированный вид	-1	0	+1
Доля строительного гипса в твердой смеси	X_1	0	25	50
Доля вяжущего вещества в твердой смеси	X_2	50	65	80
Соотношение «опилки : микросфера»	X_3	0,4:0,6	0,7:0,3	1:0

Таблица 1.15 – Матрица математического планирования эксперимента

Состав	Исследуемые факторы			Натуральные значения переменных			Состав твердой части смеси, %				ВВ:ЗП
							ВВ		заполнитель		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	КМ	Г	опилки	Мсф	
1	+1	+1	+1	50	80	1:0	50	50	100	0	80:20
2	-1	+1	+1	0	80	1:0	100	0	100	0	80:20
3	+1	-1	+1	50	50	1:0	50	50	100	0	50:50
4	-1	-1	+1	50	80	1:0	100	0	100	0	50:50
5	+1	+1	-1	50	80	0,4:0,6	50	50	40	60	80:20
6	-1	+1	-1	0	80	0,4:0,6	100	0	40	60	80:20
7	+1	-1	-1	50	50	0,4:0,6	50	50	40	60	50:50
8	-1	-1	-1	0	50	0,4:0,6	100	0	40	60	50:50
9	+1	0	0	50	65	0,7:0,3	50	50	70	30	65:35
10	-1	0	0	0	65	0,7:0,3	100	0	70	30	65:35
11	0	+1	0	25	80	0,7:0,3	75	25	70	30	80:20
12	0	-1	0	25	50	0,7:0,3	75	25	70	30	50:50
13	0	0	+1	25	65	1:0	75	25	100	0	65:35
14	0	0	-1	25	65	0,4:0,6	75	25	40	60	65:35
15	0	0	0	25	65	0,7:0,3	75	25	70	30	65:35
16	0	0	0	25	65	0,7:0,3	75	25	70	30	65:35
17	0	0	0	25	65	0,7:0,3	75	25	70	30	65:35

Для оптимизации состава использовался метод математического планирования эксперимента. По результатам исследований выбрана фракция опилок 0,315 – 0,14 мм. Результаты эксперимента, характеристики заполнителя и смеси приведены в таблице 1.16.

Вяжущее вещество (ВВ) затворяли раствором хлорида магния плотностью 1250 кг/м³. Постепенное добавление микросферы и опилки в соответствующих соотношениях смешивались до однородной пластичной массы.

Твердение образцов происходило в воздушной среде. При достижении образцами 3 и 21 сут производились испытания на прочность при сжатии. Исследование показало что, при снижении количества опилок увеличивается прочность и плотность.

Таблица 1.16 – Результаты испытаний

	Состав твердой смеси, %				ВВ:ЗП	Ж:Т	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут	
	вяжущее вещество		заполнитель					3	21
	КМ	Г	опилки 0,315 – 0,14 мм	микро сфера					
1	50	50	100	0	80:20	0,52	1388	13,3	13,7
2	100	0	100	0	80:20	0,68	1388	14,0	19,5
3	50	50	100	0	50:50	0,92	840	0,9	1,2
4	100	0	100	0	50:50	1,06	870	2,5	2,9
5	50	50	40	60	80:20	0,44	1441	12,7	23,2
6	100	0	40	60	80:20	0,60	1416	13,2	40,2
7	50	50	40	60	50:50	0,74	998	2,03	2,8
8	100	0	40	60	50:50	0,76	931	4,5	8,03
9	50	50	70	30	65:35	0,66	1113	4,7	6,6
10	100	0	70	30	65:35	0,78	1176	8,7	16,7
11	75	25	70	30	80:20	0,52	1428	16	36,6
12	75	25	70	30	50:50	0,84	887	2,5	3,4
13	75	25	70	30	65:35	0,90	1096	4,7	6,4
14	75	25	40	60	65:35	0,70	1102	7,1	10,7
15	75	25	70	30	65:35	0,70	1235	6,9	9,5
16	75	25	70	30	65:35	0,70	1305	7,9	11,5
17	75	25	70	30	65:35	0,68	1299	8,7	14,1

При сравнении с контрольными составами наилучший результат показал композит с соотношением каустический магнезит, опилки, микро сфера 60 : 20 : 20, отличающийся не только повышенной прочностью, как составы на микро сфере, но и характеризующийся низкой плотностью.

В результате обработки экспериментальных данных получается зависимость потребности в затворителя (жидкое : твердое, Ж/Т) от исследуемых факторов в виде уравнения регрессии полной квадратичной модели:

$$Ж/Т = 0,08 + 0,03x_1 - 0,0003x_1^2 - 0,13x_2 + 0,71x_2^2 - 0,01x_1x_2. \quad (1.6)$$

Геометрический образ, соответствующий функции на рисунке 1.21

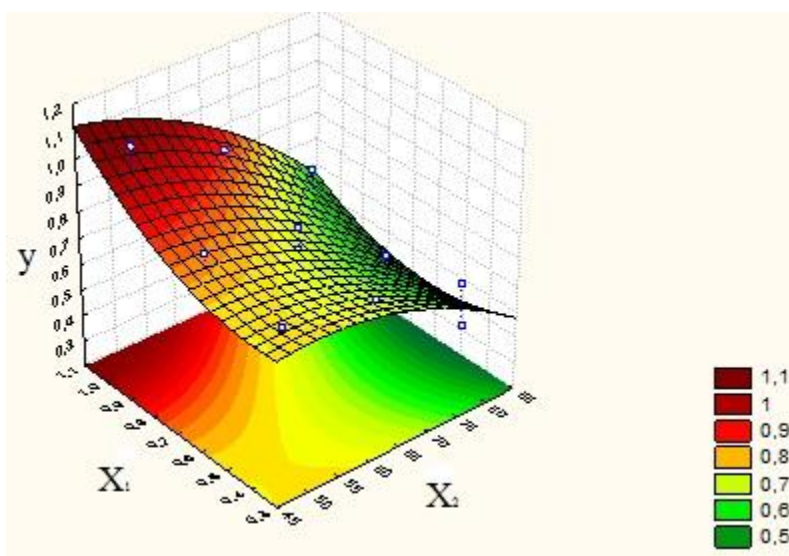


Рисунок 1.21 – Поверхность отклика зависимости «жидкое : твердое» от вещественного состава формовочной массы

Уравнение регрессии для зависимости прочности в возрасте 3 сут от исследуемых факторов:

$$R_3 = 17,95 - 0,83x_1 + 0,01x_1^2 + 12,57x_2 - 15,76x_2^2 + 0,135x_1x_2. \quad (1.7)$$

Геометрическая интерпретация зависимости прочности в возрасте 3 сут от исследуемых факторов представлена на рисунке 1.22.

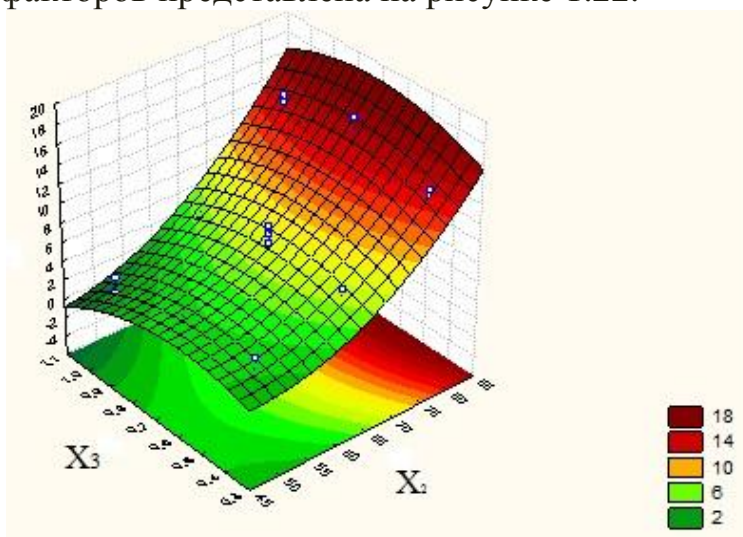


Рисунок 1.22 – Поверхность отклика зависимости прочности в возрасте 3 сут от вещественного состава формовочной массы

Уравнение регрессии для зависимости прочности в возрасте 21 сут от исследуемых факторов:

$$R_{21} = 43,85 - 2,69x_1 + 0,03x_1^2 + 101,53x_2 - 52,02x_2^2 - 0,65x_1x_2. \quad (1.8)$$

Геометрическая интерпретация зависимости прочности в возрасте 21 сут от исследуемых факторов – на рисунке 1.23.

Структура композитов – на рисунке 1.24

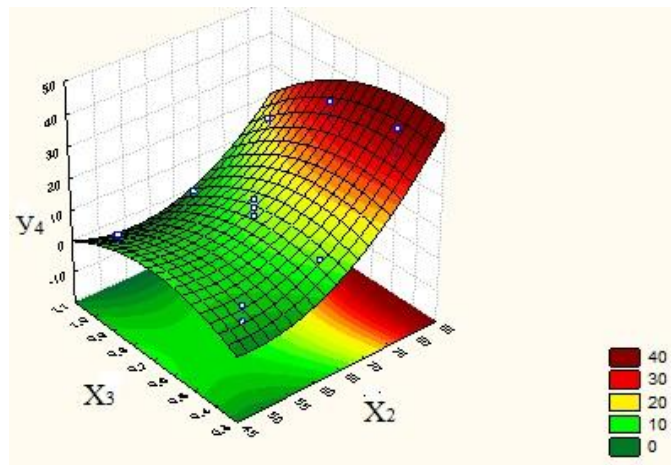


Рисунок 1.23 – Поверхность отклика зависимости прочности в возрасте 21 сут от вещественного состава формовочной массы

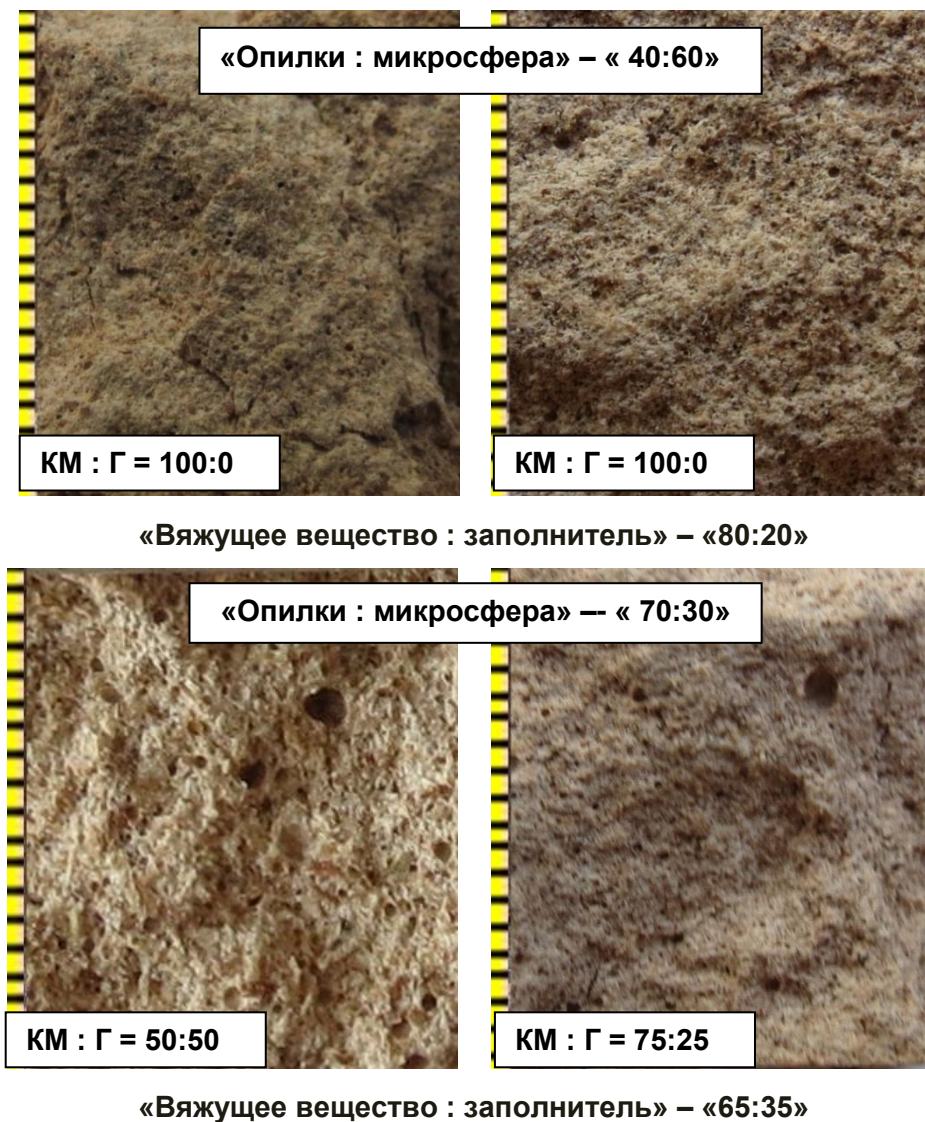


Рисунок 1.24 – Структура композитов различного состава

В результате обработки экспериментальных данных при трехфакторном значении программа выдавала ошибку. После внесения корректировки расчеты выполнены для двух факторов (x_2 и x_3). При допустимой области средней плотности 850 – 1150 кг/м³ наибольшая прочность достигнута в композиции с гипсомагнезиальным вяжущим, содержащим 25 % строительного гипса, при соотношении «вяжущее вещество : заполнители» 65:35 и соотношении «опилки : микросфера» 40:60.

Исследуемые композиции характеризуются сравнительно большой плотностью и не являются выраженными теплоизоляционными материалами. Первый этап исследований посвящен выбору композиции – матрицы, которую в последующем предполагается использовать для поризации дополнительными технологическим приемами.

Выводы. Привлекательность гипсомагнезиальной композиции с комбинированным заполнителем определяется возможностью регулирования плотностью за счет изменения соотношения между указанными компонентами, варьирования пористостью камня вяжущего и каждого из заполнителей.

Важным преимуществом выбранных композиций является экологически безопасное сочетание «магнезиальное вяжущее – древесный заполнитель», которое характеризуется прочным сцеплением составляющих и высокими механическими показателями.

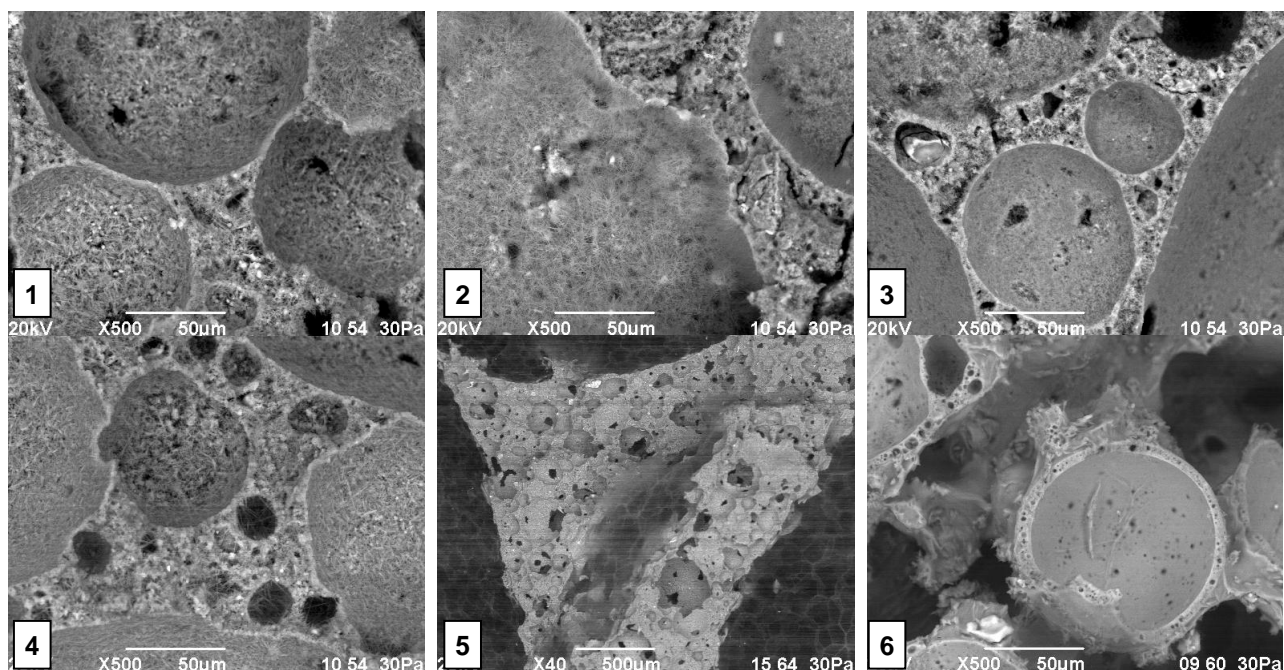
1.6 Магнезиальные композиции комбинированной структуры со щелочесиликатными поризованными гранулами

Исследование пеномасс различного приготовления (раздел 1.3) показали, одностадийный способ, предусматривающий вспенивание суспензии в смесителе миксерного типа, является рациональным. Одновременное перемешивание всех компонентов смеси обеспечивает однородную структуру, замкнутую пористость, однако плотность пенобетона одностадийного приготовления имеет сравнительно высокие показатели. Установлена возможность повышения пористости магнезиальных композиций за счет дополнительных технологических приемов (раздел 1.4).

Для снижения плотности пенобетона одностадийного приготовления предложено сочетание способов поризации (таблица 1.17). При добавлении в пеномассу H_2O_2 в структуре композиции образуются поры разного типа: крупные ячейки газообразования и мелкие поры пенообразования, расположенные в перегородках между крупными (рисунок 1.25). Показана возможность дополнительной поризации пеномассы и создания комбинированной структуры за счет 5 – 20 % пористых гранул. При введении гранул пенополистирола в пеномассу плотность уменьшается в 1,8 раза. Для создания ячеисто-зернистой структуры синтезированы щелочесиликатные гранулы с насыпной плотностью 150 кг/м³ (рисунок 1.26). Добавление щелочесиликатного заполнителя снижает плотность композиций на 33 %.

Таблица 1.17 – Сравнительная характеристика пористости в магнизиальных композициях

Способ образования пор	Плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Прочность при сжатии, МПа
Пенообразование	525	0,07	4,3
Газообразование	650	0,09	4,6
Пенообразование + газообразование	390	0,05	2,2
Пенообразование + микросфера	435	0,08	3,6
Пенообразование + гранулы пенополистирола	285	0,05	1,0
Пенообразование + гранулы щелочесиликатные	350	0,05	3,2
Пенообразование + газообразование + гранулы пенополистирола	220	0,04	0,8



- 1 – пенообразование; 2 – газообразование;
 3 – пенообразование + газообразование;
 4 – пенообразование + микросфера;
 5 – пенообразование + гранулы пенополистирола;
 6 – пенообразование + щелочесиликатные гранулы

Рисунок 1.25 – Микроструктура магнизиальных композиций комбинированной структуры

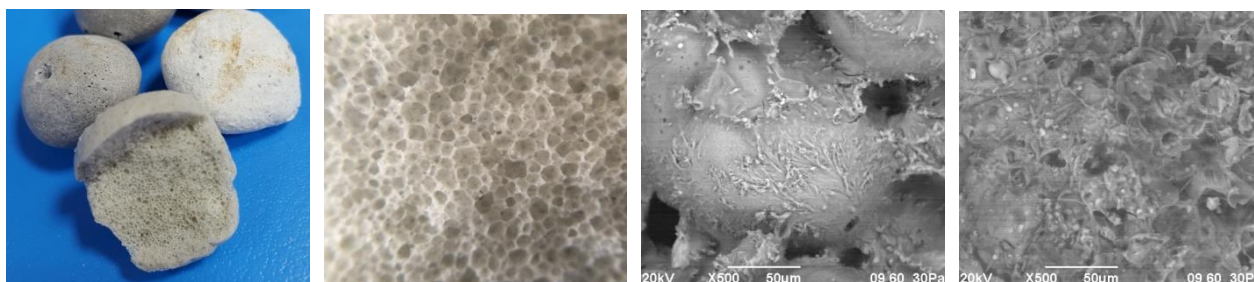


Рисунок 1.26 – Структура щелочесиликатных гранул

Эффективным приемом снижения плотности композиционных материалов является введение поризованных заполнителей. В качестве поризованных заполнителей исследованы зольная микросфера и пенополистирольные гранулы. Введение указанных компонентов в магниезольную пену обеспечивает формирование комбинированных структур: ячеистая (пенобетон, внутреннее строение гранул) и зернистая (поризованные гранулы).

Исследована возможность поризации магниезольных композиций гранулами, полученными термическим вспучиванием щелочесиликатных смесей.

Для получения магниезольных композиций с гранулированным заполнителем исследованы смешанные вяжущие, содержащие техногенные наполнители (таблица 1.18). Результаты механических испытаний свидетельствуют о предпочтительности смешанных вяжущих на основе отходов обогащения магнетитовых руд (хвосты сухой магнитной сепарации – СМС)

Таблица 1.18 – Влияние наполнителя на прочность магниезольных вяжущих

Каустический магнезит, %	Наполнитель		Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте, сут	
	вид	количество, %	1	7
100	–	–	45	101
50	хвосты СМС	50	45	113
50	зола ТЭС	50	27	61

Исследовано влияние наполнителя на поризацию пену. По результатам исследования – наибольшую кратность имеют пену с использованием техногенного наполнителя – хвосты СМС.

Таблица 1.19 – Влияние наполнителя на поризацию пену

Вид наполнителя	Кратность пену
хвосты СМС	2,6
зола ТЭС	1,5
пыль электрофильтров	1,6

Для приготовления формовочной смеси использовали магниезиальной пеномассы различного состава и поризованные гранулы на основе жидкостекольных композиций. Результаты испытаний приведены в таблице 1.20. Внешний вид пеномасс с гранулами различного состава на рисунках 1.27 и 1.28.

Таблица 1.20 – Свойства магниезиального пенобетона с гранулированным наполнителем

Состав вяжущего, %		Заполнитель, %		Плотность, кг/м ³
каустический магнезит	хвосты СМС	гранулы из золы ТЭС	гранулы из микросферы	
100	–	–	–	490
100	–	20	–	360
70	30	20	–	350
70	30	–	–	450
100	–	–	20	390
70	30	–	20	300



Рисунок 1.27 – Внешний вид пеномасс с гранулами золы ТЭС



Рисунок 1.28 – Структура изделия с гранулами микросферы

Структура сколов затвердевших магнизиальных композиций с гранулированным наполнителем характеризуется тесным контактом ячеистого камня вяжущего с поверхностью щелочесиликатных гранул (рисунок 1.29).

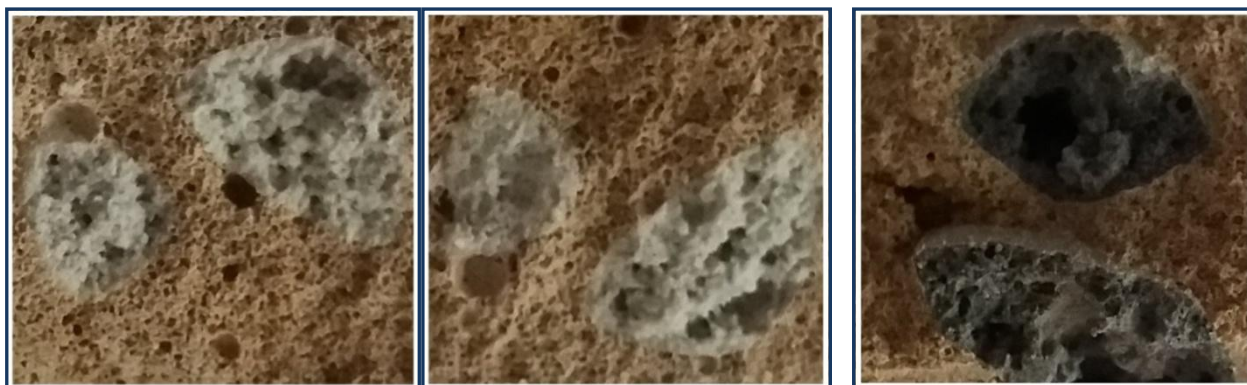
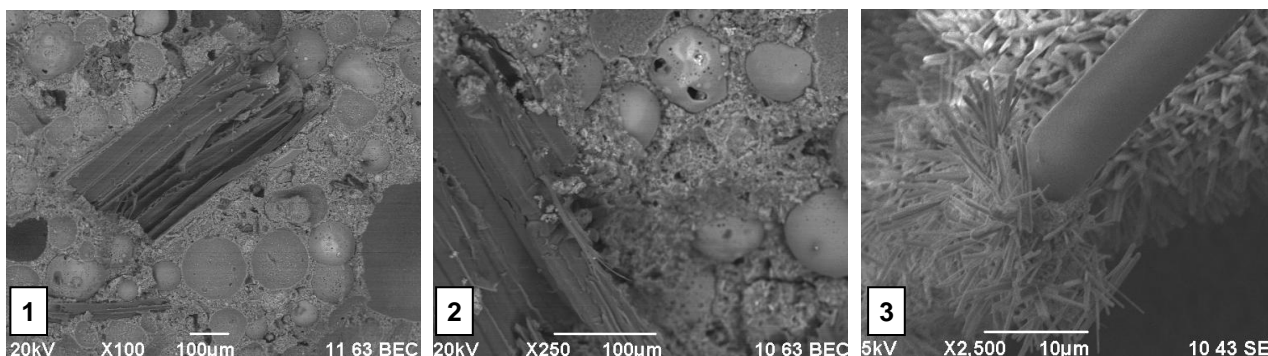


Рисунок 1.29 – Структура магнизиальных композитов с гранулами

Введение поризованных наполнителей позволяет снизить плотность магнизиальных материалов: средняя плотность композиций с гранулами – 375 кг/м^3 , средняя плотность пенобетонов – 470 кг/м^3 , следовательно, плотность снижается на 17 %.

Предложены композиции на смешанном вяжущем и интегральном наполнителе «пенополистирол – древесные частицы – зольная микросфера». Оптимизация соотношения частиц позволяет получить комбинированную структуру максимально «упакованную» различными порами (рисунок 1.30).



1, 2 – микросфера + древесные частицы;
3 – пенообразование + волокна овечьей шерсти

Рисунок 1.30 – Микроструктура композиций с волокнистыми компонентами

Композиции характеризуются плотностью $350 - 650 \text{ кг/м}^3$ и прочностью при сжатии $1 - 7 \text{ МПа}$. Определен рациональный способ приготовления формовочной массы, предусматривающий первичный контакт вяжущего вещества с раствором хлорида магния; затем добавление поэтапное наполнителей. Способ обеспечит повышенную прочность, равномерное распределение составляющих. В качестве волокнистого компонента при создании комбинированных структур

использована некондиционная овечья шерсть, отходы производства минеральной ваты. Техногенные волокна (3 %) обеспечивают упрочнение межпоровых перегородок ячеистой структуры (рисунок 1.30).

Выводы. Показана целесообразность создания комбинированных структур на основе магнезиальных вяжущих и заполнителей различного строения. Введение поризованного заполнителя повышает пористость, обеспечивая снижение плотности и теплопроводности материалов. Предпочтительность композиций комбинированной структуры в расширении возможности регулирования структурных и теплофизических свойств поризованных материалов.

1.7 Обоснование условий приготовления, формования и твердения магнезиальных композиций

Многокомпонентные поризованные формовочные смеси склонны к расслоению или осадке. Это требует регулирования реологических свойств смеси. Исследовано влияние химических добавок: для снижения количества жидкой фазы (суперпластификаторы); для повышения устойчивости пеномассы (метилцеллюлоза); для ускорения твердения в ранние сроки (сульфаты магния и железа). Повышенная химическая активность компонентов магнезиальных формовочных смесей изменяет характер действия добавок. Добавка суперпластификатора, предназначенная для цементных систем, малоэффективна в магнезиальных композициях. Введение метилцеллюлозы усложняет технологию приготовления формовочной смеси. Сульфаты магния и железа ухудшают пенообразование и вызывают резкое схватывание массы.

В последние годы распространена жидкая теплоизоляция, которая состоит из 80% керамических и силиконовых микросфер и 20% смеси модифицированного акрилового связующего. Жидкую изоляцию наносят на поверхность или используют под покрытием. Сведения об использовании жидкой теплоизоляции в магнезиальных материалах отсутствуют. Исследовано влияние добавки «Изоллат» на свойства композиций (таблица 1.21). Добавка жидкой теплоизоляции повышает устойчивость пеномассы: увеличивается время синерезиса. При введении 5 – 10 % добавки прочность магнезиальных материалов повышается в 1,2 – 1,6 раза при одновременном снижении плотности композиций на 11 – 27 %. Добавка способствует уменьшению коэффициента теплопроводности от 0,07 до 0,05 Вт/(м·°С), снижению водопоглощения ячеистых композиций на 12 – 17 %. Добавку целесообразно вводить перед вспениванием суспензии.

Смешанные вяжущие, содержащие 30 – 70 % наполнителя, не уступают по прочностным показателям каустическому магнезиту, отличаясь замедленным ранним твердением (таблица 1.22). Прочность ячеистых материалов с наполнителями ниже прочности пеномагнезита. Пенообразователи замедляют твердение магнезиальных вяжущих и снижают прочность в 1,5 – 3,0 раза. Повышенная чувствительность смешанных вяжущих к пенообразователям обусловлена снижением активности MgO; экранирующим действием пенообразователя на техногенный наполнитель.

Таблица 1.21 – Влияние добавки «Изоллат» на свойства магниезиальных композиций

Добавка, %	Синерезис пенomассы, мин	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут	
			3	28
<i>Плотная структура</i>				
0	–	1950	28	47
5	–	1740	47	56
10	–	1620	32	48
15	–	1430	25	32
<i>Ячеистая структура</i>				
0	65	570	2,5	4,2
5	78	495	3,8	5,2
10	95	420	2,7	3,8
15	105	380	1,6	2,7

Таблица 1.22 – Влияние пенообразователя на прочностные показатели вяжущих

Содержание отходов обогащения руд, %	Пенообразователь		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут (образцы 2 x 2 x 2, см)	
	вид	содержание, %	1	28
0	нет	0	40	82
	«Унипор»	2	25	73
		3	21	68
	«Zelly»	2	26	65
		3	19	63
	«Полимир»	2	23	64
3		20	61	
30	нет	0	27	84
	«Унипор»	2	14	67
		3	12	63
	«Zelly»	2	15	65
		3	10	63
	«Полимир»	2	11	64
3		10	59	

Для снижения отрицательного воздействия пенообразователя на твердение магниезиальных композиций использован комплексный технологический прием, предусматривающий активацию вяжущего и совершенствование приготовления пенomассы. Для повышений гидратационной способности компоненты смешанного вяжущего порознь и совместно подвергали механоактивации (таблица 1.23). При одинаковом времени обработки порошков удельная поверхность каустического магнезита возросла от 350 до 530 м²/кг; наполните-

ля – от 360 до 680 м²/кг. Наибольшие показатели прочности достигнуты при механоактивации обеих составляющих смешанного вяжущего. Эффект механоактивации заключается в переходе пассивной поверхности вещества к химически активному состоянию, которое выражается в повышенной способности к реакциям в ходе последующих технологических операций. Увеличение активности материалов достигается в результате измельчения, диспергации (помола) в специальных агрегатах измельчения. Активация вяжущих интенсифицирует структурообразование и сокращает на 30 – 35 % время твердения композиций до приобретения структурной прочности. При сравнении структуры и свойств композиций различного приготовления признан предпочтительным способ 4а, обеспечивающий наибольшую прочность (таблица 1.24). Первичный контакт вяжущего с высококонцентрированным раствором MgCl₂ инициирует активную гидратацию MgO, опережая воздействие пенообразователя.

Таблица 1.23 – Влияние активации на твердение магниевых вяжущих

Состав вяжущего, %				Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут (образцы 2x2x2, см)	
каустический магнезит		отходы обогащения руд		1	28
исходный	после активации	исходные	после активации		
50	–	50	–	22	90
50	–	–	50	27	97
–	50	50	–	31	101
–	50	–	50	43	115

Совмещение активации вяжущего и способа приготовления пеномассы повышает на 60 % прочность композита (таблица 1.24). Композиции характеризуются равномерной пористостью с размерами ячеек не более 1 мм. Кристаллическая основа межпоровых перегородок, состоящая в основном из волокон 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O, обеспечивает высокую прочность ячеистым композициям (рисунок 1.31).

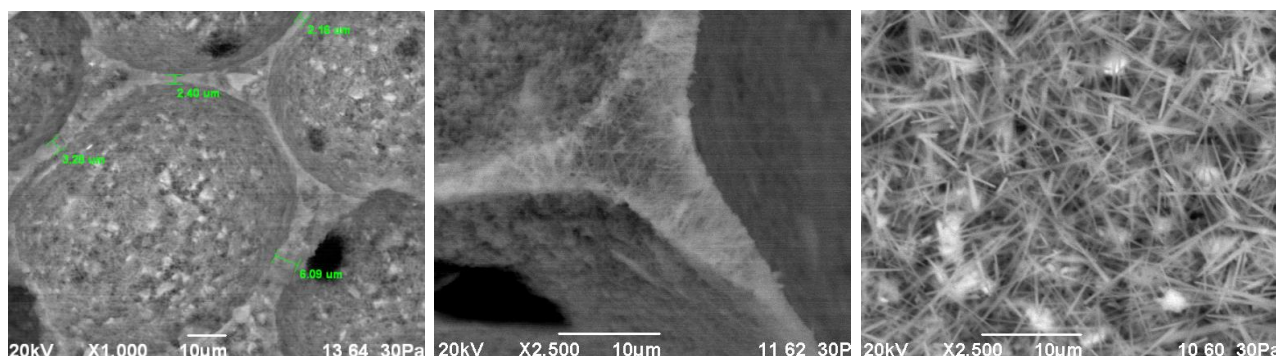


Рисунок 1.31 – Микроструктура магниевых композитов

Таблица 1.24 – Влияние способа приготовления пеномассы на свойства магниальных композитов

Способ приготовления пеномассы	Кратность пеномассы	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Интенсивность дифракционного отражения 5Mg(OH) ₂ ·MgCl ₂ ·8H ₂ O (0,197 нм), %
1. (ХМ + ПК + СМВ) – перемешивание – вспенивание	3,2	475	2,7	100
2. (ХМ + ПК) – перемешивание + СМВ – перемешивание – вспенивание	3,2	480	2,1	87
3. (ХМ + СМВ) – перемешивание + ПК – перемешивание – вспенивание	3,3	460	3,3	107
4. (ХМ повышенной плотности + СМВ) – перемешивание + (ПК + В) – перемешивание – вспенивание	3,4	450	3,8	112
4а. (ХМ повышенной плотности + СМВ активированное) – перемешивание + (ПК + В) – перемешивание – вспенивание	3,4	445	4,5	120
ХМ – MgCl ₂ ; ПК – пенообразователь; СМВ – смешанное магниальное вяжущее; В – вода				

Оптимизация структуры способствует повышению теплозащитных свойств магниальных композиций. Коэффициент теплопроводности композиций уменьшается от 0,07 до 0,06 Вт/(м·°С).

В развитие технологии сульфомагнезиальных композиций разработан способ формования, предусматривающий отдельное приготовление магниевой и сульфатной суспензий, последующее введение зольной микросферы; добавление древесных частиц. Способ обеспечивает первичное взаимодействие активных компонентов вяжущего. Частицы наполнителя распределяются в суспензии поэтапно по мере роста их размера. Структура композиции с плотностью 490 – 550 кг/м³ и коэффициентом теплопроводности 0,07 – 0,08 Вт/(м·°С) характеризуется тесным контактом компонентов (рисунок 1.32).



Рисунок 1.32 – Микроструктура сульфомагнезиальных композитов различного приготовления

В повышении прочности межпоровых перегородок ячеистых материалов основную роль играет активность вяжущего. Важным фактором, влияющим на активность магниевых вяжущих, является удельная поверхность, с увеличением которой возрастает гидратационная способность порошка. Измельчение магниевых вяжущих позволяет не только повысить удельную поверхность, но и улучшить качество поверхности частиц путем удаления, разрушения поверхностных неактивных пленок. Создание вновь образованной улучшенной поверхности зерен компонентов смешанного вяжущего повышает реакционную способность в процессах структурообразования композиций.

Магнезиальные материалы плотного строения интенсивно твердеют в нормальных условиях. Поризованные формовочные массы характеризуются замедленным твердением. Для стимулирования твердения формовочной массы исследовано влияние тепловой обработки (таблица 1.25).

Температура твердения назначена с учетом устойчивости компонентов к тепловому воздействию. Время тепловой обработки обеспечивает не менее 70 % проектной прочности. Продолжительность тепловой обработки увеличивается при введении техногенного наполнителя, при формировании высокопористой структуры. Предварительная активизация вяжущего, добавка «Изоллат» снижают зависимость прочности от температуры среды.

Подтверждена рабочая гипотеза: высокая чувствительность магниевых композиций к изменению параметров технологических воздействий позволяет регулировать процессы поризации и твердения формовочной массы, теплозащитные характеристики материалов.

Таблица 1.25 – Влияние состава композиций на продолжительность тепловой обработки

Способ поризации	Особые приемы подготовки	Плотность кг/м ³	Время тепловой обработки, ч	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте 1 сут после твердения при температуре, °С	
				20	50
Пенообразование	–	570	4	2,1	2,9
Пенообразование	5 % добавки «Изоллат»	490	2	3,5	3,7
Пенообразование	активизация вяжущего	560	2	3,7	3,4
Пенообразование	рациональный способ подготовки пеномассы	540	3	2,3	3,1
Пенообразование	сульфо-магнезиальное вяжущее	540	4	1,4	2,4
Пенообразование	вяжущее с техногенным наполнителем	510	5	1,3	2,5
Пенообразование + газообразование	–	380	4	0,9	1,7
Пенообразование + гранулы пенополистирола	–	280	5	0,5	1,1
Пенообразование + гранулы щелочесиликатные	–	350	5	1,0	1,6

Исследуемые композиции включают различные по составу и состоянию компоненты, поэтому целесообразно определить влияния способа приготовления формовочной массы на свойства композиций.

Для исследования принят состав сырьевой смеси: смешанное вяжущее в соотношении каустический магнезит: строительный гипс 75:25 (65 %), микро-сфера (21 %), опилки фракции 0,315 – 0,14 мм (14 %), раствор хлорида магния.

Приготовление формовочной массы при одинаковой рецептуре осуществлялось разными способами, различающимися последовательностью смешения компонентов.

Исследования выявили что, наибольшая прочность обеспечивается при способе приготовления, предусматривающим: затворение вяжущего вещества раствором хлорида магния, затем постепенное добавление заполнителей с тщательным перемешиванием до полного равномерного распределения частиц в формовочной массе (рисунок 1.33)

Преимущества способа приготовления формовочной массы подтверждают результаты электронной микроскопии (рисунки 1.34 и 1.35).

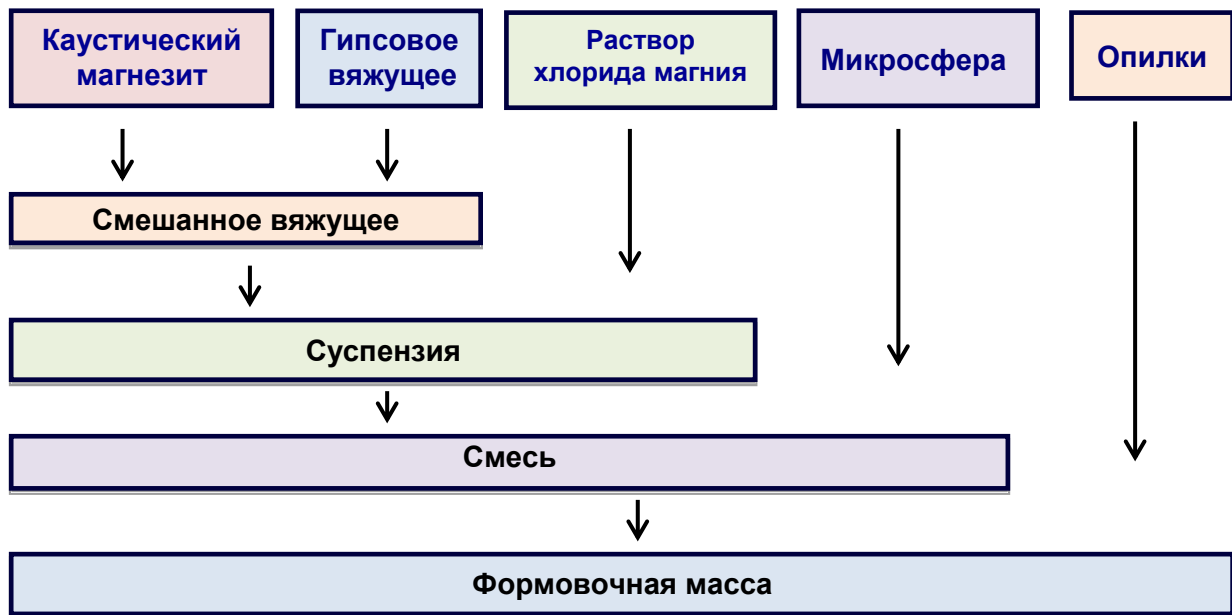


Рисунок 1.33 – Рациональный способ приготовления многокомпонентной формовочной массы

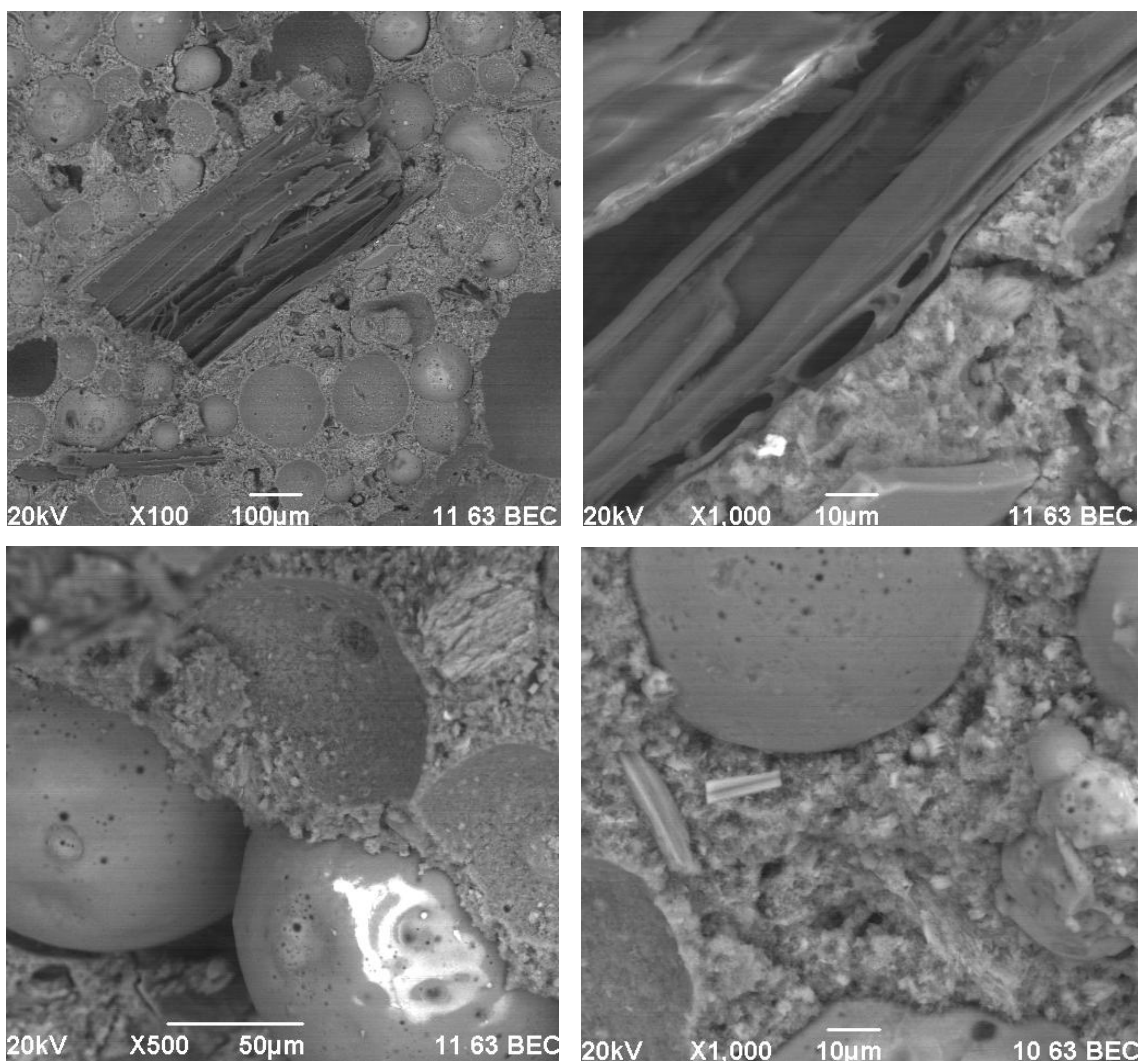


Рисунок 1.34 – Микроструктура композита рационального приготовления

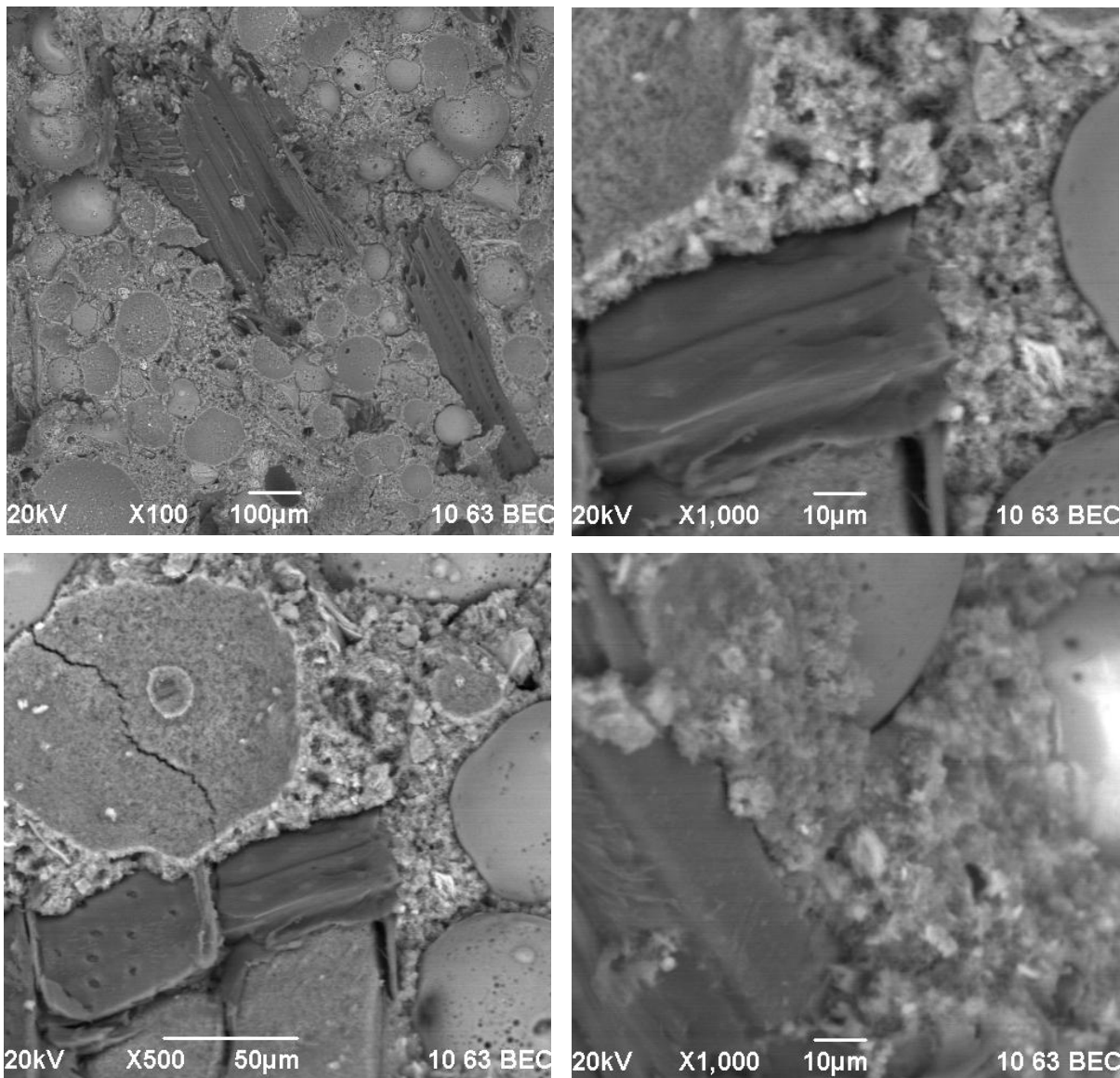


Рисунок 1.35 – Микроструктура композита нерационального приготовления

Сравнительный анализ микроструктуры композитов различного приготовления указывает на равномерное распределение компонентов формовочной массы, тесный контакт составляющих камня при рациональном способе.

Способ обеспечивает первичное взаимодействие химически активных компонентов смешанного вяжущего, в суспензии которого распределяются поэтапно частицы наполнителя по мере роста их размера.

Выводы. Для равномерной и прочной ячеистой структуры поризованных магнизиальных композиций необходим обоснованный выбор способа приготовления многокомпонентной формовочной массы; отработка условий формования изделий из поризованной смеси; оптимизация режима твердения магнизиальных материалов с учетом состава и содержания вяжущего.

1.8 Магнезиальные ячеистые бетоны вариатропной структуры

Средняя плотность ячеистого бетона определяет все эксплуатационные свойства. Для ячеистых бетонов характерна определенная нестабильность плотности. Пенобетонная смесь, будучи залитой в форму, зачастую склонна к оседанию на неопределенную величину; газобетонная смесь после заливки в форму вспучивается, образуя над бортами формы горбушку, также не отличающуюся стабильностью высоты. Это приводит к непредсказуемым колебаниям плотности ячеистого бетона, которые зависят от множества трудно учитываемых факторов: неизбежные погрешности при дозировке компонентов, перманентные колебания температурно-влажностных характеристик окружающей среды и атмосферного давления, непредвиденные сотрясения форм.

Колебания средней плотности ячеистого бетона не так безобидны, как представляются на первый взгляд. Если среди изделий одной партии окажутся объекты со средней плотностью, например, 600 и 660 кг/м³, то часть изделий будет забракована. При меньших колебаниях средней плотности, когда удастся избежать отбраковки, отрицательное влияние неоднородности не прекратится. Для полученной партии изделий будут вычислены расчетные значения прочности, теплопроводности и других характеристик, учитывающие фактическую неоднородность партии. При этом прочность бетона всей партии будет признана близкой к минимальной прочности испытанных образцов, а теплопроводность – как у самых тяжелых (холодных) изделий. Потери ресурсов очевидны.

Важной задачей в технологии производства ячеистого бетона является получение изделий со стабильными физико-механическими характеристиками – низким коэффициентом вариации прочности и плотности.

На заре развития крупнопанельного домостроения предполагали выпуск двухслойных стеновых панелей, в которых ячеистый бетон защищен слоем тяжелого бетона. Вскоре от этого отказались по причинам:

- функционально для защиты панели из ячеистого бетона достаточен слой тяжелого бетона толщиной 1 – 2 см; технологически трудно выполнить слой менее 4 – 5 см: панель излишне тяжелая и материалоемкая;

- производство защищенных панелей требовало две технологические линии – для тяжелого и ячеистого бетонов; панели формовали фактически дважды; это недопустимо увеличивало трудозатраты;

- слои бетона имеют разную усадку, разные коэффициенты температурного расширения и паропроницаемости, что приводит к появлению внутренних напряжений в панели;

- между слоями бетонов резкая граница, что приводит к концентрации напряжений;

- вследствие разницы паропроницаемости слоев на границе между слоями бетонов конденсируется влага, которая зимой превращается в лед с увеличением объема; в результате панель расслаивается.

Для исключения указанных недостатков необходимо было создать защитный слой из основного материала изделия – с требуемой прочностью,

твердостью, морозостойкостью, паро- и воздухопроницаемостью. При этом необходима толщина слоя 0,5 – 5 см; между слоями не должно быть резкой границы. Все это следует создавать в пределах одного технологического процесса, на одной линии, без дополнительных материалов.

Стена из ячеистого бетона плотностью 600 – 700 кг/м³ может эксплуатироваться и без защитного слоя, но при плотности 400 кг/м³ и ниже защита необходима. В идеальном случае плотность ячеистого бетона в поверхностном слое толщиной не менее 0,5 – 1 см должна быть 700 – 900 кг/м³, при этом обеспечиваются все требуемые показатели – и прочность, и твердость, и морозостойкость. По мере приближения к центральному слою стены, плотность должна плавно уменьшаться до проектной минимальной на расстоянии 3 – 5 см от наружной поверхности. На внутренней стороне создается другой слой переменной плотности со своими проектными показателями. При этом между слоями нет резкой границы, отсутствует зона концентрации напряжений и накопления конденсата.

В ряде случаев снижение прочности ячеистого бетона можно компенсировать соответствующим армированием, однако это реально лишь при условии достаточной анкеровки арматурных стержней. Проблема: уменьшение средней плотности ячеистого бетона до 600 кг/м³ и ниже приводит к резкому ухудшению анкеровки. В результате расчетный расход арматуры, например, плитных изделий, достигает 10 – 12 кг/м² конструкции и резко возрастает с уменьшением средней плотности ячеистого бетона.

Для решения этой проблемы разработана система армирования, которая снижает расход стали на 20 – 40%, и этот расход не возрастает, а уменьшается по мере снижения плотности ячеистого бетона.

Решением обозначенных проблем является изготовление вариатропных изделий с отличительной поровой структурой [49 – 53].

Вариатропный ячеистый бетон имеет направленную неоднородность в сечении изделия. Вариатропный бетон характеризуется переменными значениями средней плотности и прочности по сечению формируемого массива, возможностью получения дифференциальной ячеистой пористости, а в изделиях – плавного перехода конструктивных свойств в теплоизоляционные (рисунок 1.36). Прочность ячеистого бетона повышается за счет улучшения структуры межпоровых перегородок.

Переход к вариатропному строению повышает несущую способность плит, уменьшает их толщину и снижает прогиб под нагрузкой, сокращает расход арматуры. Это обеспечит ресурсосбережение производства и эксплуатации изделий, долговечность сооружений.

Вариатропная структура ячеистых бетонов формируется в основном следующими приемами (рисунок 1.37):

- прикатка горбушки (вал, опирающийся на борта формы);
- формование в гидравлически открытых формах; частичное обезвоживание газобетонной смеси, затрудняющее вспучивание (например, удаление избытка воды в отверстия на форме; за счет пористых зерен);

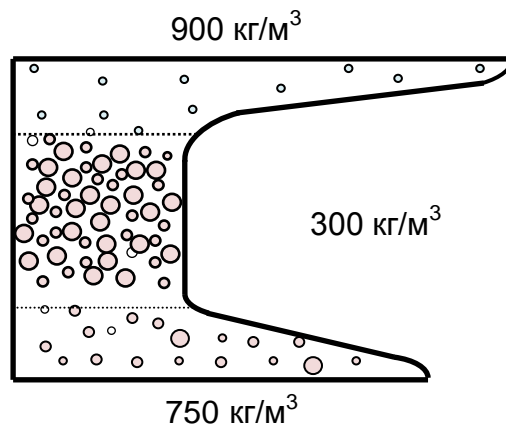


Рисунок 1.36 – Структура вариатропного ячеистого бетона

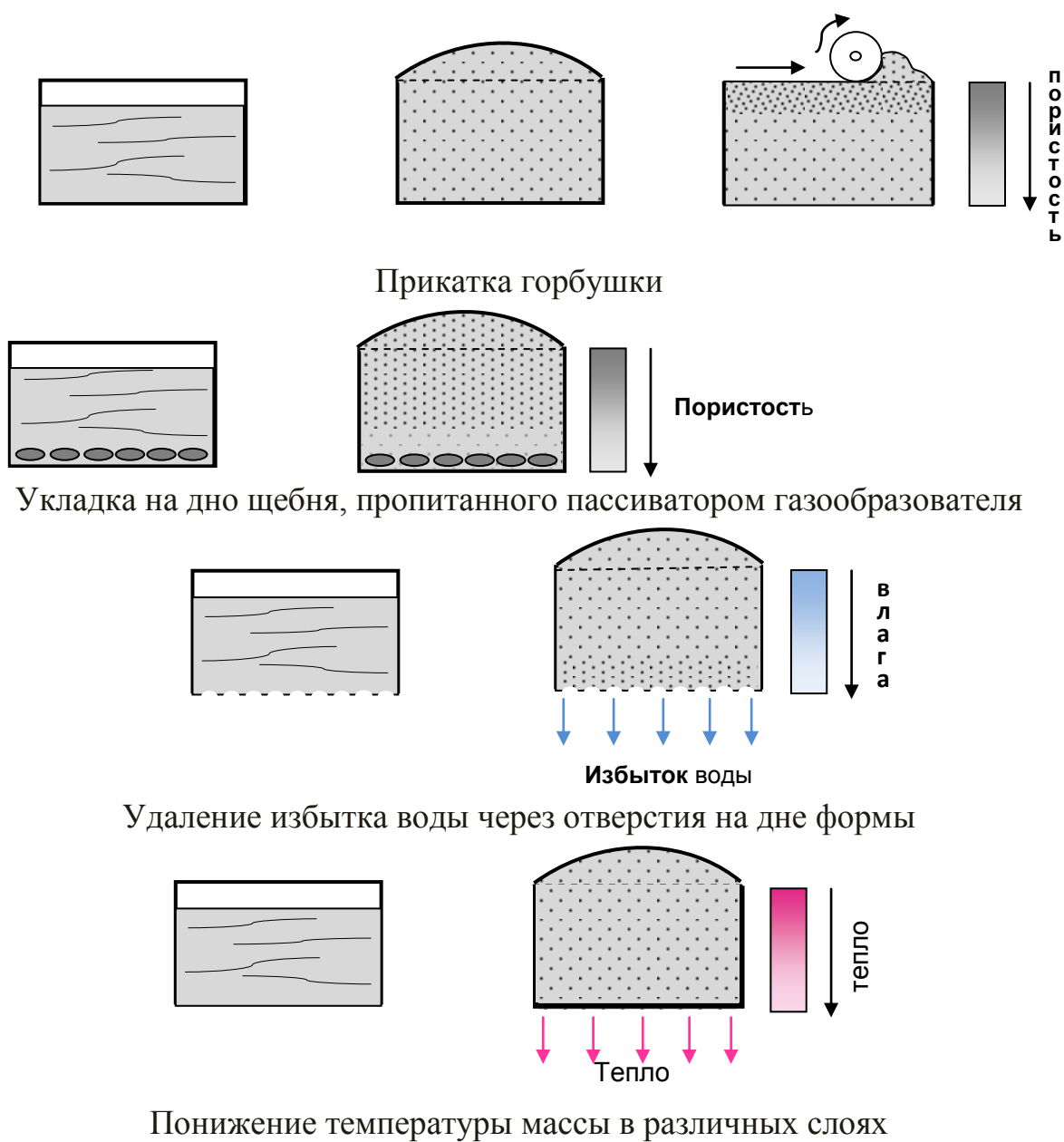


Рисунок 1.37 – Способы формирования вариатропного ячеистого бетона

- изменение температуры в различных слоях газобетонной массы;
- введение пассиватора газообразования в нижние слои массы (бихромат калия, нитрат натрия, сульфат цинка, раствором которых пропитывают гигроскопичный щебень, уложенный на дно формы);
- дегазация локальной зоны формовочной массы;
- автофреттаж.

Конструктивные особенности гидравлически открытых форм при определенных параметрах обеспечивают условия для удаления необходимой части газообразной и жидкой фаз из ячеистобетонного массива. Повышение начальной прочности микроструктуры газобетона осуществляется путем отжатия избыточной воды на завершающей стадии процесса газопоризации массива и стабилизации макроструктуры бетона. Удаление части жидкой фазы из межпоровых перегородок избыточным давлением через перфорированные фильтры и стенки бортоснастки происходит тогда, когда вода, как регулятор вязкопластичных свойств вспучивающей смеси на стадии образования макроструктуры бетона, свою роль практически завершила. В гидравлически открытой форме создаются условия для дополнительного переуплотнения твердых компонентов и продуктов гидратации в структуре межпоровых перегородок при вибровспучивании бетона за счет уменьшения сольватных оболочек и образования значительно большего количества контактов между ними.

Все это позволяет снизить капиллярную пористость и получить быстрое нарастание структурной прочности массива-сырца ячеистого бетона. При этом за счет создающегося целенаправленного гидростатического давления происходит массоперенос жидкой фазы по межпоровым перегородкам бетона.

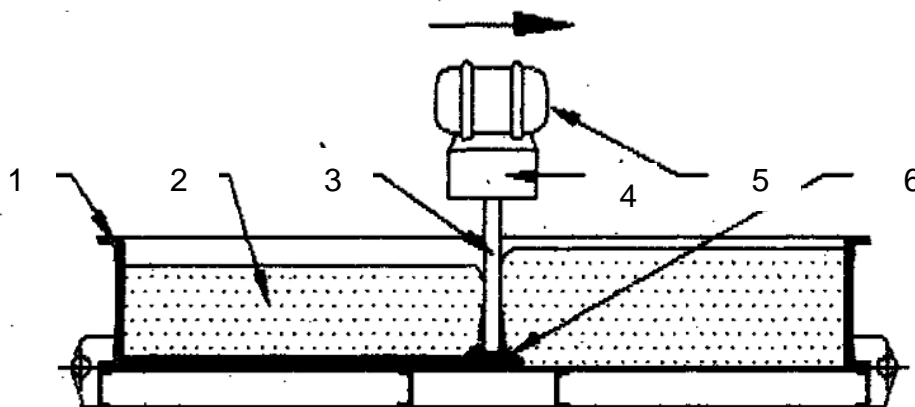
В результате пристенные слои массива будут иметь повышенную плотность и прочность, а периферийные слои – большую газовую пористость: меньшую плотность и теплопроводность. Оптимальный состав, необходимый объем ячеистобетонной смеси и управляемые технологические параметры формования массива (температура воды затворения, интенсивность вибровспучивания) обеспечивают получение вариатропной плотности. Структурообразование происходит при постоянном объеме, но уменьшающейся массе массива в процессах газопоризации и вибровспучивания, совокупность которых определяется рядом технологических параметров ячеистобетонной смеси и технических характеристик формооснастки.

При изготовлении наиболее эффективной вариатропной стены щиты опалубки перфорируют, внутреннюю поверхность покрывают фильтрующим материалом. Для декоративной отделки фасада на внутренней стороне одного из щитов нашивают рейки полукруглого сечения с радиусом 0,5 – 1,0 см, которые на гладкой наружной стороне стены формируют линейные углубления, имитирующие швы между условными стеновыми блоками. Чем ниже проектная средняя плотность газобетона, тем тоньше может быть стена и тем меньше расход материалов. Однако при этом снижается прочность газобетона, что требует защиты более плотным поверхностным слоем.

Эту проблему решают одним из двух способов: 1 – создание вариатропной макроструктуры панели – деревянный щит перфорируют и покрывают фильтрующим материалом, благодаря чему образуется защитный придонный слой из бетона переменной плотности; 2 – укладка слоя плотного зернистого материала перед заливкой газобетонной смеси на щит (например, мраморная крошка, слой плитки). Внутреннюю сторону панели прикатывают валиком.

Пористое зерно заполнителя – для формирования вариатропной структуры – отсасывает воду из окружающей ячеистой массы, бетон уплотняется, вокруг зерна образуется упрочненный слой с вариатропной макроструктурой, способный воспринимать повышенные механические нагрузки.

Дегазация локальной зоны за счет воздействия на реологические характеристики смеси, в частности, путем тиксотропного разжижения. Метод предусматривает погружение в ячеистобетонную смесь вибрирующего вертикального стержня (рисунок 1.38).



- 1 – форма; 2 – ячеистобетонная смесь; 3 – вибрирующий стержень;
4 – балка, несущая несколько вибрирующих стержней;
5 – вибратор; 6 – плотный придонный слой

Рисунок 1.38 – Установка для дегазации ячеистобетонной смеси

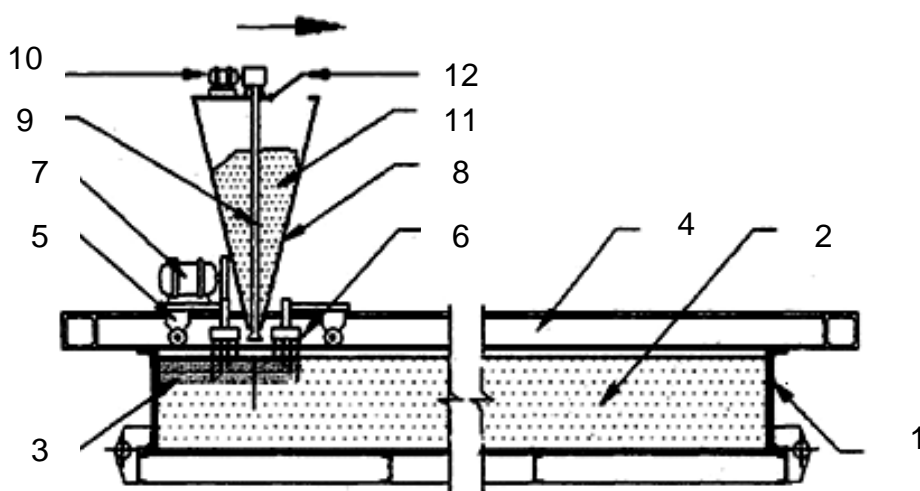
Вблизи стержня смесь разжижается и дегазируется, газовые ячейки всплывают и лопаются, а потяжелевшая дегазированная смесь стекает вдоль стержня на дно формы, образуя плотный придонный слой. Если редкой гребенкой из таких вибрирующих стержней пройти вдоль формы с залитой смесью, то все дно формы будет покрыто плотным слоем.

Понятие «вариатропный ячеистый бетон» чаще относят к изделиям из газобетона. Многие методы уплотнения газобетонной массы, например, прикатка выступающего над бортами формы поверхностного слоя – горбушки для пенобетона не вполне пригодны.

Существенным отличием пенобетона от газобетона является повышенное содержание поверхностно-активных веществ (ПАВ), составляющих основу пенообразователей. Эти вещества сильно замедляют схватывание пенобетона, более надежно блокируют контракционную пористость перегородок между ячейками и затрудняют выдавливание из них газа. При первых попытках

прикатки пенобетонная масса подобна пористой резине: после прохождения вала прикатанная поверхность снова поднималась почти на прежнюю высоту. Незначительна помощь насечки поверхности пенобетонной массы перед прикаткой. Важным фактором, осложняющим прикатку пенобетонной массы, является отсутствие горбушки. Неизбежным следствием уплотнения массы является уменьшение объема, и вследствие этого толщина пенобетонного изделия после уплотнения поверхности станет меньше проектной. С учетом этого при уплотнении поверхности пенобетона нужно заранее увеличить высоту формы (возможно, применяя дополнительные съемные бортики) или создавать искусственную горбушку, добавляя в смесь газообразователь. Не исключено, что после этого придется калибровать изделие.

В технологии пенобетона применим метод дегазации. Для получения верхнего уплотненного слоя необходимо выдержать пенобетонную смесь до схватывания и затем с помощью легкого поверхностного вибратора, обеспечивающего небольшую глубину проработки материала, разжижить и дегазировать поверхностный слой. Для обеспечения надлежащей калибровки изделия устройство должно иметь ограничители глубины погружения, опирающиеся на борта формы. Разработана специальная переносная машина для получения уплотненного слоя на поверхности пенобетонных изделий (рисунок 1.39): не имеет прикатывающего вала, но гарантированно создает на поверхности изделия слой переменной плотности.



- 1 – форма; 2 – ячеистобетонная смесь; 3 – плотный слой;
4 – плоская рама; 5 – каретка; 6 – приводные щетки;
7 – электродвигатель; 8 – бункер; 9 – пульсирующий клапан;
10 – мотор; 11 – дисперсный материал; 12 – люк

Рисунок 1.39 – Машина для уплотнения поверхности пенобетонной массы

Машина решает проблему дефицита объема уплотняемого пенобетона, позволяя обходиться без съемных бортиков и без добавки газообразователя. Машину устанавливают краном на форму с залитой пенобетонной смесью, в течение нескольких минут обрабатывают сырец изделия и затем переносят на сле-

дующую форму. Конструкция машины включает плоскую раму из швеллеров с перемещающейся по ней кареткой, на которой установлены щетки, приводимые в возвратно-поступательное движение электродвигателем. На каретке установлен бункер для дисперсного материала, засыпаемого через люк. В нижней части бункера щелевая течка, перекрываемая пульсирующим клапаном, который приводится в движение мотором. Поверхность пенобетонной массы обрабатывают приводными металлическими щетками, которые разрушают ячеистую структуру и позволяют удалять газ из поверхностного слоя. Чтобы получить слой переменной плотности, щетки должны нести на себе иглы разной длины. Локальное разрушение ячеистой структуры, приводящее к повышению плотности материала, неизбежно уменьшит толщину обрабатываемого слоя – нарушит геометрические размеры изделия. Чтобы этого не произошло, необходимо восполнить потери объема, например, путем введения компенсирующего ингредиента – сухая смесь, из которой изготовлено изделие.

Учитывая неизбежность повышения плотности и прочности бетона в этом слое, функцию дисперсного ингредиента может выполнять только кремнеземистый компонент. В других случаях роль компенсирующего дисперсного ингредиента играет функциональная добавка, например, декоративная (цветная), гидроизолирующая, огнеупорная, бактерицидная.

Преимущества технологии вариатропного ячеистого бетона:

- снижение В/Т отформованного бетонного массива и уплотняющий эффект от нарастающего внутреннего давления определяют особенности формирования и структуры межпоровых перегородок вариатропного ячеистого бетона;
- технологический эффект быстрого набора структурной прочности ячеистобетонного массива и ранняя распалубочная прочность: большая оборачиваемость форм;
- получение изделия с точными геометрическими размерами и качественной поверхностью при определенных технологических приемах за счет конструктивных особенностей форм;
- снижение расхода сырьевых материалов и энергозатрат благодаря отсутствию отходов при калибровке ячеистобетонного массива;
- повышенная плотность и прочность в наиболее нагруженных зонах и высокие теплоизоляционные свойства в сечениях, менее подверженных воздействию нагрузок, для стен из вариатропобетонных изделий;
- уплотнение межпоровых перегородок уменьшает капиллярную пористость микроструктуры бетона, которая находится во взаимосвязи с адсорбционной эксплуатационной влажностью, значительно влияющей на теплопроводность ячеистого бетона; с этими характеристиками микроструктуры связаны морозостойкость и долговечность.

Анализ сведений о развитии вариатропного ячеистого бетона позволяет отметить, что формирование структуры с переменной плотностью реализуется главным образом в технологии газобетона из традиционных вяжущих: известково-кремнеземистое вяжущее, портландцемент. Реализация вариатропной структуры для пенобетона технически и технологически затруднительна.

Нами предложены следующие способы формирования вариатропной структуры магнизиальных ячеистых бетонов:

- заполнение формы горизонтальными слоями из смесей, отличающихся пористостью, и, следовательно, плотностью (рисунок 1.40);
- заполнение формы вертикальными слоями смесями с различной пористостью и плотностью; во избежание «расплыва» масс различного состава предполагается кратковременная установка съемной перегородки (рисунок 1.41);
- установка крышки на форму, заполненную газопенобетонной смесью, что обеспечит формирование верхнего уплотненного слоя.

Предложенные способы реализованы для магнизиального пенобетона. Способ формирования вариатропного магнизиального пенобетона предусматривает последовательную укладку пеномасс с различной средней плотностью.

В качестве внутреннего высокопористого слоя предложены ячеистые смеси, содержащие гранулированный пенополистирол, а также пеногазобетонные смеси, поризованные комплексным методом (пенообразователь, газообразователь – пероксид водорода).

Подобрана формовочная масса с пенополистирольными гранулами (рисунок 1.42). Изменение соотношения толщины отдельных слоев позволяет регулировать показатели средней плотности изделия. При формировании вариатропной структуры образуется многомодальная пористость, создавая теплоизоляционный барьер.

Вариатропный магнизиальный бетон характеризуется надежным сцеплением с пенополистирольными гранулами, плавным переходом зон с различной пористостью; малодефектным строением, повышенной пористостью при наибольших показателях прочности (рисунок 1.43).

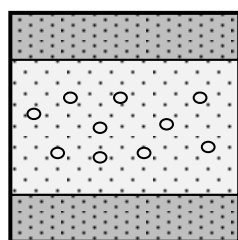


Рисунок 1.40 – Горизонтальное формирование вариатропной структуры бетона

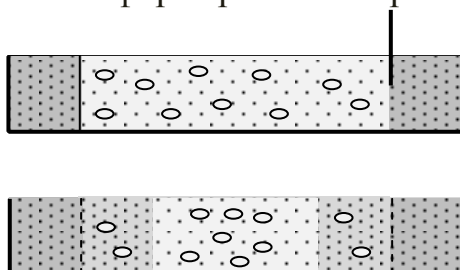
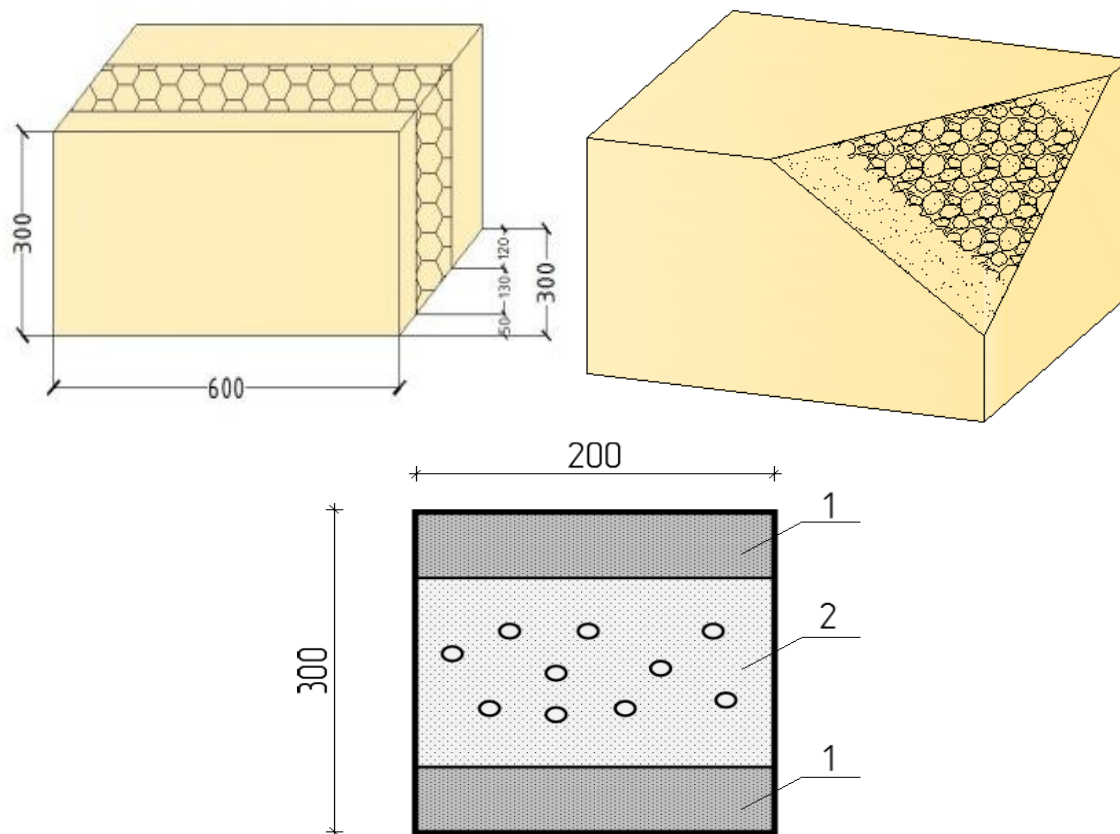


Рисунок 1.41 – Вертикальное формирование вариатропной структуры бетона



1 – слой пенобетона с плотностью 500 кг / м^3 ,
 2 – слой высокопористого пенобетона плотностью 150 кг / м^3 с гранулами

Рисунок 1.42 – Вариатропная структура пенобетонного блока

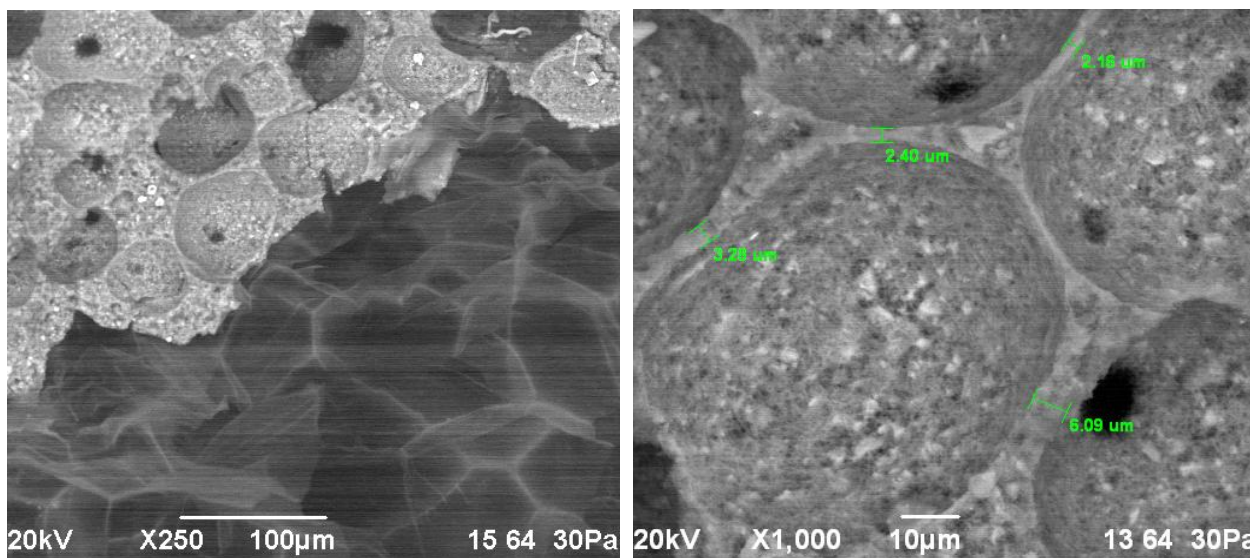


Рисунок 1.43 – Микроструктура вариатропного бетона

При предпочтительном соотношении наружных и внутреннего слоя (15:70:15) достигается значительное снижение общей плотности, сохраняется достаточно высокая прочность (в среднем $1,5 - 2,5 \text{ МПа}$ для пенобетона общей плотностью $300 - 450 \text{ кг/м}^3$).

Возможное направление использования блоков вариатропной структуры – купольный дом (рисунок 1.44). В настоящее время купольное строительство популяризируется, так как такое жилье соответствует важным критериям – экологической безопасности и энергетической эффективности, не противоречит основным задачам строительства.

Стены первого этажа купольных домов выполняют из пенобетонных блоков габаритами 200×300×400 мм. Пенобетонный блок имеет вариатропную структуру, которая состоит из трех слоев различных по плотности и теплопроводности; центральный слой – пенобетон плотностью $\rho = 150 \text{ кг/м}^3$, наружные слои, выполняющие роль несъемной опалубки, имеют $\rho = 500 \text{ кг/м}^3$

Для обоснования возможности использования блоков с переменной плотностью изучены свойства вариатропного изделия, поведение отдельных слоев под действием нагрузок, выполнен графический анализ модели блока. Расчетная схема и модель нагружений представлены на рисунке 1.45

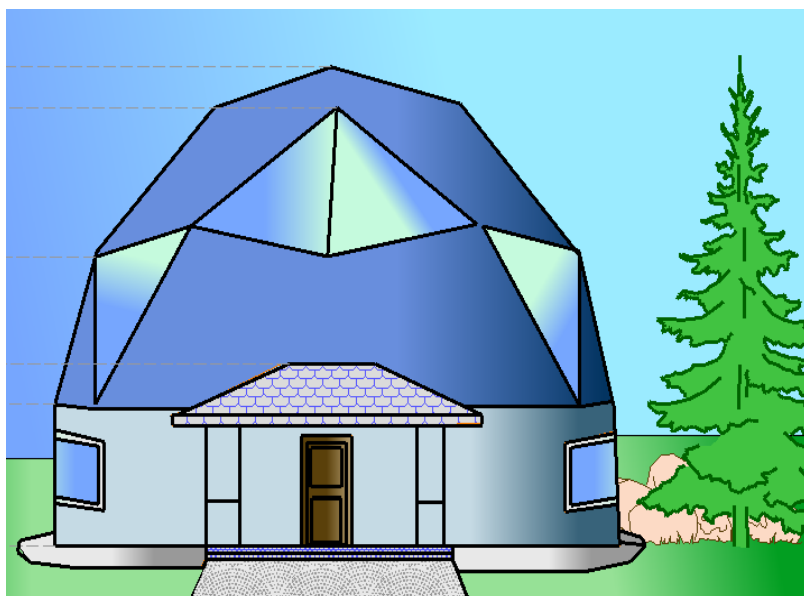


Рисунок 1.44– Вид дома купольного строительства

На первом этапе составлен вариационный ряд параметров блока (таблица 1.26) согласно теплотехническому расчету, где изменяется толщина наружных слоев и подбираются параметры утепляющего слоя. Суммарная величина теплопередач при заданной толщине должна удовлетворять значению сопротивления теплопередаче $R_{0гр} = 1,46 \text{ м}^2 (\text{°С} / \text{Вт})$.

Теплотехнические характеристики слоев стены различной структуры представлены в таблицах 1.27 – 1.32.

Таким образом, наиболее эффективными с позиций ресурсосбережения являются блоки с расчетной толщиной 240 мм, из которых рекомендуется к рассмотрению вариант с большей толщиной низкопористых наружных слоев, что теоретически повысит несущую способность блоков.

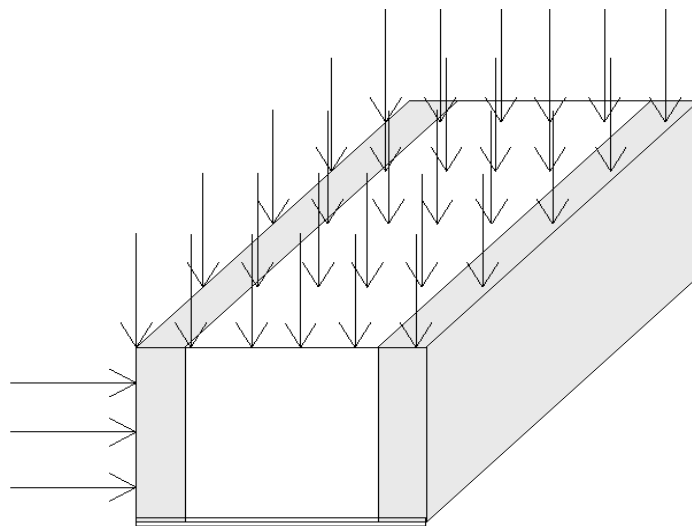


Рисунок 1.45 – Расчетная схема блока и модель нагружения

Таблица 1.26 – Вариационный ряд параметров блока при $R_{0гр} = 1,46 \text{ м}^2(^{\circ}\text{C} / \text{Вт})$.

Вариант стены	Толщина слоев, мм		Общая толщина блока, δ , мм
	Наружные, δ_1	Центральный, δ_2	
1	30	170	230
2	50	140	240
3	70	100	240
4	100	60	260
5	120	30	270
6	150	–	300

Таблица 1.27 – Теплотехнические характеристики слоев стены 1

Наименование слоя	ρ_0 , кг/м ³	λ , Вт/(м ⁰ С)	δ , м	$R_{0гр}$, м ² (°С / Вт).
Пенобетон	600	0,12	0,03	0,25
Пенобетон	300	0,09	x	1,18
Пенобетон	600	0,12	0,03	0,25

Таблица 1.28 – Теплотехнические характеристики слоев стены 2

Наименование слоя	ρ_0 , кг/м ³	λ , Вт/(м ⁰ С)	δ , м	$R_{0гр}$, м ² (°С / Вт).
Пенобетон	600	0,12	0,05	0,42
Пенобетон	300	0,09	x	1,47
Пенобетон	600	0,12	0,05	0,42

Расчет блока на несущую способность для работы в качестве элемента самонесущей стены проведен на воздействие статических нагрузок от собственного веса блока и с учетом воздействия ветровых нагрузок.

Таблица 1.29 – Теплотехнические характеристики слоев стены 3

Наименование слоя	ρ_0 , кг/м ³	λ , Вт/(м ⁰ С)	δ , м	$R_{0гр}$, м ² (°С / Вт).
Пенобетон	600	0,12	0,07	0,58
Пенобетон	300	0,09	x	1,11
Пенобетон	600	0,12	0,07	0,58

Таблица 1.30 – Теплотехнические характеристики слоев стены 4

Наименование слоя	ρ_0 , кг/м ³	λ , Вт/(м ⁰ С)	δ , м	$R_{0гр}$, м ² (°С / Вт).
Пенобетон	600	0,12	0,1	0,83
Пенобетон	300	0,09	x	0,65
Пенобетон	600	0,12	0,1	0,83

Таблица 1.31 – Теплотехнические характеристики слоев стены 5

Наименование слоя	ρ_0 , кг/м ³	λ , Вт/(м ⁰ С)	δ , м	$R_{0гр}$, м ² (°С / Вт).
Пенобетон	600	0,12	0,120	1
Пенобетон	300	0,09	x	0,3
Пенобетон	600	0,12	0,120	1

Таблица 1.32 – Теплотехнические характеристики слоев стены 6

Наименование слоя	ρ_0 , кг/м ³	λ , Вт/(м ⁰ С)	δ , м	$R_{0гр}$, м ² (°С / Вт).
Пенобетон	600	0,12	0,15	1,25
Пенобетон	300	0,09	x	-
Пенобетон	600	0,12	0,15	1,25

Расчет выполнен с применением программного комплекса «ЛИРА». В основу расчета положен метод конечных элементов в перемещениях. В качестве основных неизвестных приняты перемещения узлов: X линейное по оси X; Y линейное по оси Y; Z линейное по оси Z.

Для графического анализа выбран блок толщиной 240 мм. При построении модели принят блок с размерами 200×300×400 мм. Усредненная плотность вариатропной структуры блока 350 – 400 кг/м³. Созданная модель блока вариатропной структуры – цельный объемный элемент, разбитый с шагом 10 см на составляющие элементарные объемные модули. Затем послойно назначены жесткости и плотности слоев. На построенной модели произведено ступенчатое воздействие вертикальными нагрузками $P_i = 0,03$ т/ м².

Поскольку вариационная модель изменений нагружений и зависимость возникающих напряжений и разрушения носят линейный характер, принято остановить выбор на первой ступени нагружения. Ветровая нагрузка учтена в размере 10 % от основного нагружения. Блок жестко закреплен по нижней

поверхности и пространственно свободен по боковым сторонам.

Основные предполагаемые задачи для анализа работы блока в условиях самонесущей стены: выявление зон возникновения критических напряжений; определение риска расслоения структуры блока по линиям диффузионного смешивания слоев; оценка риска разрушения блока по центральному более пористому слою под действием статической распределенной нагрузки.

Мозаика напряжений по различным перемещениям представлена на рисунках 1.46 – 1.49.

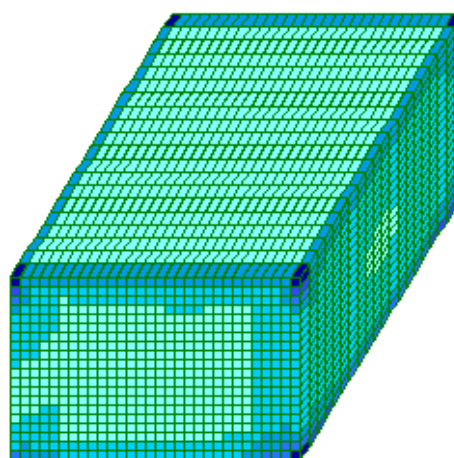
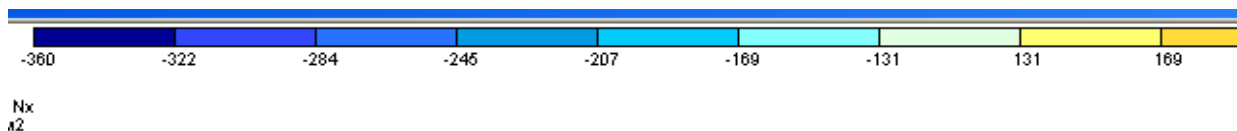


Рисунок 1.46 – Мозаика напряжений по N_x , т/м^2

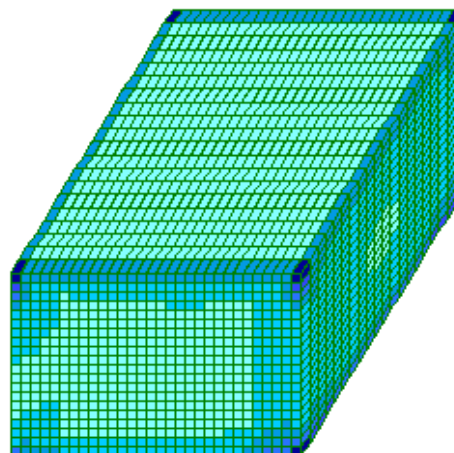
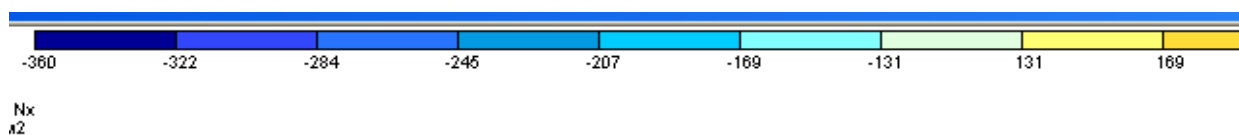


Рисунок 1.47 – Мозаика напряжений по N_y , т/м^2

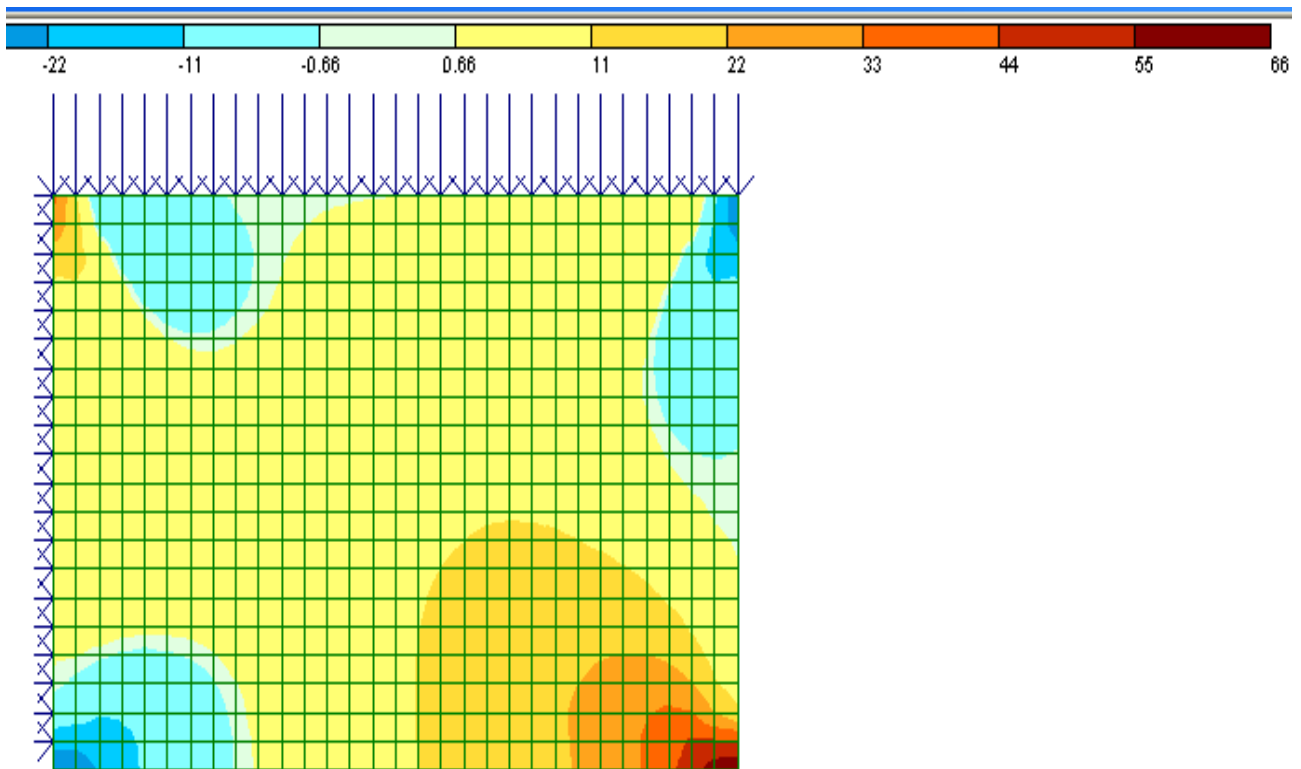


Рисунок 1.48 – Мозаика напряжений по T_{yx} , т/м²

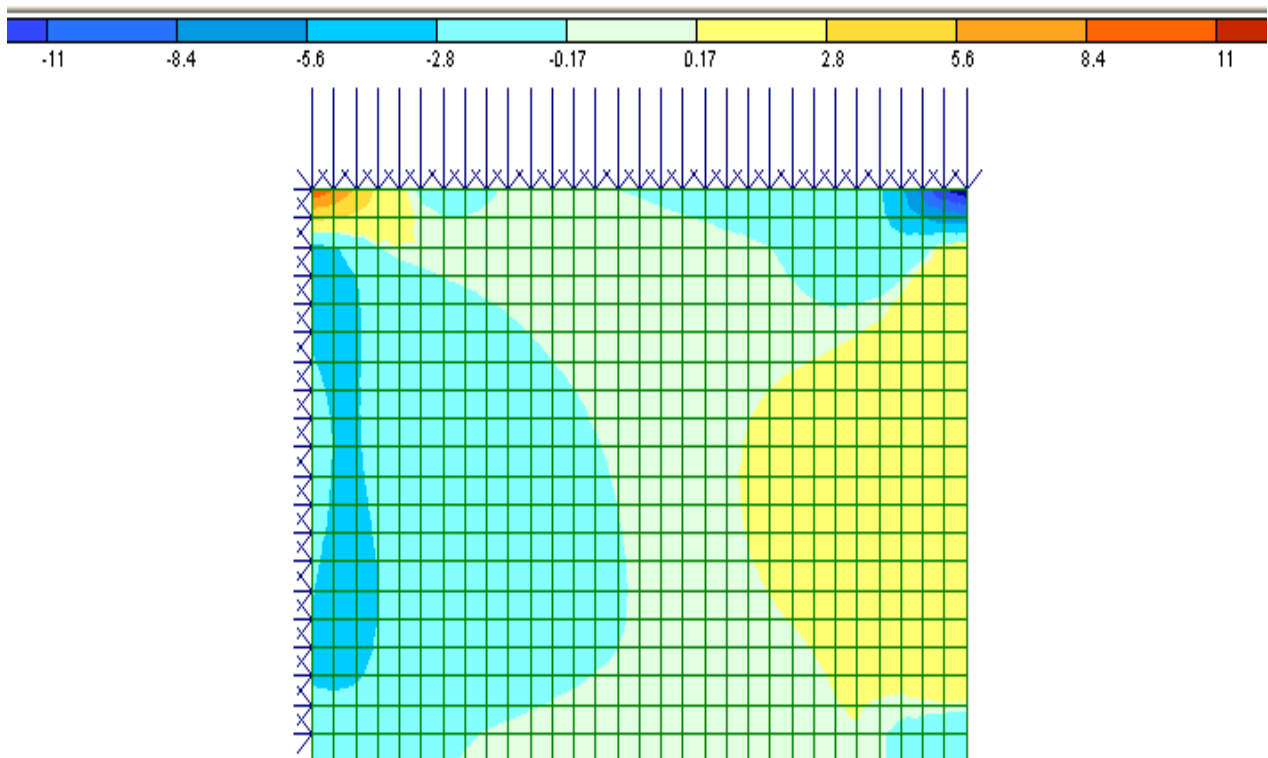


Рисунок 1.49 – Мозаика напряжений по T_{yz} , т/м²

Анализ мозаик распределения напряжений по оси «X» показал, что при работе блока на сжатие критические напряжения, в первую очередь, возникают

по более плотным несущим слоям: критические напряжения сосредотачиваются по углам блока. Предполагается, что разрушение блока начнется с углов и обойдет блок по всем поверхностям по краям.

Анализ мозаик распределения напряжений по оси «У» свидетельствует, что блок работает на растяжение в плоскостях, противоположным тем, на которые воздействуют ветровые нагрузки. Зоны растяжения невелики, максимальные значения напряжений достигают 20 т/м^2 в строго локализованных местах. Это подтверждает то, что при работе блока на растяжение, серьезных угроз потери устойчивости или пространственной жесткости не возникнет.

Мозаики напряжений следующих двух напряжений в поперечном сечении блока показывают, что максимальные напряжения возникают в плотных слоях, в более пористом слое разрушающих усилий нет.

Сопоставление графических иллюстраций напряжений при работе блока в условиях самонесущей стены позволяет утверждать следующее.

Зоны возникновения критических напряжений строго локализованы и сосредоточены в основном в более плотных слоях, которые предназначены для восприятия нагрузок на блок в нормальных условиях работы.

Наиболее опасные участки при потере блоком пространственной жесткости – углы. Предлагаемый путь снижения опасности разрушения – заложение арматурной сетки между несколькими слоями кладки блоков, что перераспределит прилагаемые нагрузки.

Анализ графических полей напряжений по телу блока свидетельствует о том, что расслоение по диффузионным стыкам маловероятно, так как внутри тела нагрузки однородны и минимальны по сравнению с внешними гранями блока. Разрушение центрального более пористого слоя под действием статической распределенной нагрузки маловероятно.

Выводы. Установлена возможность формирования вариатропной структуры магнезиальных пенобетонов. Разработан рациональный способ формирования вариатропного строения магнезиальных композиций, предусматривающий последовательную укладку масс с различной пористостью. Для центрального слоя изделий предложена формовочная масса с поризованными гранулами. При формировании вариатропной структуры образуется многомодальная пористость, создавая теплоизоляционный барьер.

Магнезиальное вяжущее обеспечивает прочное сцепление различных слоев. Композиции имеют плотность $300 - 450 \text{ кг/м}^3$ и коэффициент теплопроводности $0,055 - 0,060 \text{ Вт / (м} \cdot \text{}^{\circ}\text{С)}$. Результаты испытаний свидетельствуют о надежном контакте различных по структуре слоев ячеистого бетона переменной плотности. Расчет стенового блока на несущую способность, выполненный с применением программного комплекса «ЛИРА», подтвердил устойчивость вариатропного композита.

Магнезиальные блоки вариатропной структуры – энергоэффективный строительный материал, который рекомендуется использовать в малоэтажном строительстве при возведении самонесущих стен высотой до 5 этажей в заданных параметрических характеристиках.

2 КОМПОЗИЦИИ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

2.1 Жидкостекольные композиции: свойства, поризация

Понятие «жидкое стекло» включает щелочные растворы силикатов, независимо от вида, концентрации кремнезема, полимерного строения и способа получения [54 – 61]. Жидкие стекла могут быть калиевые, натриевые, литиевые и на основе аммония. К основным силикатам относятся: ортосиликат натрия $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (или Na_4SiO_4); ортосиликат калия $2\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$; метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$; метасиликат калия $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$; дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$; дисиликат калия $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ [56].

Наибольшее распространение в производстве строительных материалов получили натриевые жидкие стекла, что обусловлено доступностью и дешевизной сырья, при приемлемом уровне их эксплуатационных свойств [56 – 91].

Мольное соотношение $n = \text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ – силикатный модуль жидкого стекла. Промышленность выпускает натриевые стекла в пределах значений силикатного модуля 2,0 – 3,5 при плотности растворов 1300 – 1600 кг/м³ [57, 61].

Жидкое стекло представляет собой истинный раствор неорганического полимера, который содержит гидратированные катионы щелочных металлов и полимерные кремнекислородные анионы невысокой степени полимеризации. Наличие полярных групп обеспечивает высокую вязкость этих растворов за счет образования водородных связей, а при отверждении – возможность конденсации с получением в итоге геля кремниевой кислоты.

В воде жидкое стекло подвергается гидролизу с образованием ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$:



Одно из основных свойств растворов жидкого стекла – время полимеризации и переход раствора в гелеобразное состояние, существенно зависит от силикатного модуля. На основании изучения электропроводности, диффузии и явлений осмоса растворов щелочных силикатов многие исследователи [56, 58, 59] пришли к выводу, что в общем случае кремнезем в этих растворах находится в кристаллоидном и коллоидном состоянии. Причем, низкомолекулярные щелочные силикаты (мета-, и дисиликат) представляют собой растворы кристаллоидного характера. В растворах высокомолекулярных щелочных силикатов содержатся комплексные молекулы и коллоидные мицеллы, представляющие собой очень сложные коллоидные образования. Сложность этих образований увеличивается с ростом содержания в растворах кремнезема; с течением времени вследствие внутренней перегруппировки кремнеземистых частиц. Это свидетельствует о том, что в растворе щелочных силикатов процессы полимеризации происходят в течение длительного времени.

Выделяют гель из растворов мета – и дисиликата путем нейтрализации щелочи, диализа через мембрану или электролиза. Растворы высокомодульных силикатов коагулируют при продолжительном стоянии и при нагревании.

Силикатные растворы с модулем менее двух являются смесью мета- и дисиликата с NaOH, а с модулем более двух – смесью этих силикатов с коллоидными гидратированными кремнеземистыми агрегатами, содержащими ионные мицеллы, которые по мере повышения содержания кремнезема могут образовывать более сложные коллоидные агрегаты, находящиеся в равновесии. Чем выше силикатный модуль жидкого стекла, тем выше его клеящие свойства, за счет более быстрого процесса гелеобразования [67].

В кислой среде ортокремниевая кислота наиболее стабильна при $pH = 2 - 3$. За пределами этой области устойчивости понижается. Наиболее энергична полимеризация при $pH = 5 - 6$. В щелочной среде при pH свыше 10 полимеризации практически нет. Повышение концентрации SiO_2 в растворе ускоряет полимеризацию. По некоторым данным в интервале температур $27 - 65^{\circ}C$ степень полимеризации увеличивается с ростом температуры. Однако выше $200^{\circ}C$ степень полимеризации становится незначительной [67].

Предложены следующие схемы твердения силикатов [56, 59, 66].

1) При повышении температуры: раствор Na_2SiO_3 и $K_2SiO_3 \rightarrow$ испарение \rightarrow коагуляция \rightarrow поликонденсация с ростом степени полимеризации.

2) При изменении pH среды: понижение щелочности раствора сдвигает равновесие гидролиза вправо: выделяется гель кремнекислоты. Изменение pH достигается путем введения кремнефторида натрия, воздействия углекислого газа, введением наполнителей, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Последние изменяют pH локально на контакте раствор – зерно, в результате происходит образование поверхностных соединений. Выделение геля кремниевой кислоты начинается при pH ниже 10,5 [64].

3) При воздействии на раствор твердых отвердителей, например:



Таким образом, отверждение связки растворимого стекла обусловлено превращением ее в дисперсную систему, твердая фаза которой в момент выделения обладает вяжущими свойствами.

Когда жидкое стекло играет роль связующего между частицами ряда наполнителей, прочность структуры, образовавшейся после термообработки композита, зависит от многих факторов. Жидкое стекло обладает хорошей адгезией к большинству материалов, что определяется по углу смачивания. Силикатные растворы с силикатными модулями ниже 3,5 – 3,7 хорошо смачивают все виды неорганических стекол и керамик, асбест, целлюлозу, натуральную и синтетическую шерсть, нейлон, несмолистое дерево, глины, алюмосиликатные породы, силикатные, карбонатные, фосфатные, оксидные минералы; имеют хороший контакт с любыми металлическими поверхностями, со стиро-

лом и многими пластполимерами. Сажа, графит, жиры силикатными растворами щелочных металлов не смачиваются и действуют как разделяющие слои.

Одной из научно-обоснованных классификаций наполнителей является разделение минеральных порошков, предложенной школой Рыбьева И.А. [65] при исследованиях битумно-минеральных материалов. По этой классификации в зависимости от энергетического потенциала центров на поверхности наполнители разделены на пять групп:

– группа А – наполнители из ультракислых и кислых горных пород с высоким потенциалом отрицательного знака в связи с наличием на поверхности частиц значительного количества адсорбционных центров в виде ионов O^{-2} (кварц, гранит и другие);

– группа Б – наполнители из средних магматических пород и минералов с высоким потенциалом отрицательного знака в связи с наличием на поверхности частиц адсорбционных центров – O^{-2} и одновалентных катионов K^{+} , Na^{+} (ортоклаз, альбит и другие);

– группа В – наполнители из средних, основных и ультраосновных магматических горных пород с пониженным потенциалом отрицательного знака, в связи с наличием на поверхности частиц значительного количества адсорбционных центров, в виде O^{-2} и катионов различной активности K^{+} , Na^{+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} (анортит, базальт и другие);

– группа Д – наполнители основных осадочных горных пород с высоким положительным потенциалом в связи с наличием на поверхности частиц большого количества адсорбционных центров в виде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} (известняк; доломит и другие);

– группа Е – наполнители с преимущественно нейтральной поверхностью (графит, тальк и другие).

Кроме того, в качестве наполнителей используют и органические вещества, например, фенолоспирты, полиуретан, мочевино – формальдегидные смолы.

Существуют три основных области применения жидких стекол, обусловленные их физико-химическими и реологическими свойствами.

1) Использование вяжущих свойств жидких стекол в качестве:

– связующего в композициях «жидкое стекло – наполнитель»;

– компонентов гетерогенных систем: «жидкое стекло (является жидкостью затворения порошковой части) – наполнитель – тонкодисперсные порошки (жидкое стекло химически взаимодействует с компонентами смеси)»;

– неорганического клея, представляющего собой гомогенную (однородную) систему, отвердевающую и проявляющую адгезионные свойства при обезвоживании и при взаимодействии с отвердителями, находящимися в твердом, жидком или газообразном состоянии; «жидкое стекло – отвердитель».

2) Использование жидких стекол, как источник растворимого кремнезема (оксида кремния), для получения: золь и геля кремниевой кислоты; цеолитов, катализаторов на основе оксида кремния, белой сажи (аэросила).

3) Использование жидких стекол, основанное на коллоидно-химических свойствах и высокой концентрации оксида натрия (калия), в производстве моющих средств и средств химической чистки.

Жидкое стекло широко используется в строительстве и гидроизоляции, приготовлении водостойких, жаростойких и кислотостойких бетонов, в качестве добавки к стройматериалам, что повышает их долговечность, прочность, огнеупорность, атмосферостойкость. Применяется для пропитки деревянных изделий и тканей с целью придания им большей плотности и огнеустойчивости. Жидкое стекло применяется для грунтования бетонных, кирпичных, оштукатуренных деревянных поверхностей, гидроизоляции емкостей и бассейнов, для приклеивания облицовочных плиток и линолеума на любые виды поверхности.

Растворенное в воде до определенной концентрации жидкое стекло представляет собой щелочной раствор, который необходим для повышения растворимости аморфного кремнезема с поверхности вводимого в систему стеклобоя, находящегося в тонкодисперсном состоянии. Высокое значение рН активизирует ионизацию $\text{Si}(\text{OH})_4$, и происходит взаимодействие силикат-ионов с гидратированными ионами других компонентов стекла, перешедшими в раствор.

Образуется раствор ортокремниевой кислоты и частично жидкое стекло. Наличие в системе дополнительно большого количества жидкого стекла интенсифицирует процесс. По мере растворения SiO_2 и повышения его концентрации в растворе понижается рН среды и происходит реакция поликонденсации с образованием геля поликремниевой кислоты, который скрепляет в монолит не полностью растворившиеся частицы стекла. Присутствие в системе реакционноспособного кремнезема необходимо для более полного связывания щелочи, образующейся при гидролизе жидкого стекла. В результате образуются простейшие натриевые и калиевые гидросиликаты:



Вследствие высокой степени агрегации полимерных частиц жидкое стекло все больше приближается к малоустойчивому состоянию – кремнеземистый модуль растет. Это обуславливает некоторые особенности процесса перехода в раствор негидратированных стеклообразных силикатов натрия. При обычной температуре в раствор переходит главным образом Na_2O , образующийся гидролитически, и весьма незначительное количество SiO_2 . По мере повышения температуры концентрация щелочи в растворе увеличивается, что резко интенсифицирует процесс пептизации SiO_2 . В результате содержание SiO_2 резко возрастает, достигая при 110°C значения, близкого к содержанию его в исходном силикате. Соответственно модуль возрастает от первоначального значения 2,7 – 3,3 до 4 – 5. Это позволяет рассматривать тонкомолотый порошок стеклобоя как активного поставщика SiO_2 в систему, обеспечивающего повышение модуля жидкого стекла. Последующее воздействие температуры в процессе тепловой обработки приводит к кристаллизации геля кремниевой кислоты.

Приведенные выше предпосылки легли в основу создания тяжелых и пористых бетонов, штукатурных растворов, гранулированных тепло-, звуко-

изоляционных материалов на основе боя технических стекол и жидкого стекла с безотходной технологией изготовления.

По природе вспучивания жидкостекольные материалы разделяют на термовспученные и вспученные в результате химического взаимодействия жидкого стекла со специальными веществами, вводимыми в сырьевую смесь.

К термовспученным материалам относят зернистые, а также обжиговые монолитные материалы.

К вспученным химическим путем относят заливочные композиции, в которые вводят газообразующий компонент.

Зернистые материалы в зависимости от гранулометрического состава разделяют на крупнозернистый (называемый стеклопором) с размером зерен более 5 мм и мелкозернистый (силипор) – от 0,01 до 5 мм.

Все способы вспучивания жидкого стекла делят на группы: использование растворов пенообразователей для поризации; использование алюминиевой пудры или пасты в щелочных растворах жидкого стекла; применение высоких температур, при которых: испарение воды и поризация материала [68 – 71, 74–91].

С уменьшением силикатного модуля и плотности жидкого стекла кратность пены увеличивается. Наибольшей пенообразующей способностью обладают низкомолекулярные жидкие стекла невысоких плотностей. Для получения ячеистых материалов с требуемыми физико-механическими характеристиками необходимо использование жидкого стекла с силикатным модулем 2 – 3 плотностью не менее 1300 кг/м³. Кратность вспенивания указанных жидких стекол не более 2, что недостаточно для ячеистых материалов требуемой плотности.

Опробован способ двухстадийного получения пен путем селективного введения и перемешивания компонентов. На первой стадии получают пену из водных растворов пенообразователей. На второй стадии в полученную пену вводят жидкое стекло с требуемыми свойствами, при этом происходит равномерное распределение жидкого стекла по пенным пленкам с сохранением всего объема пены. Степень поризации регулируется путем соотношения объемов пены и жидкого стекла. Указанный способ позволяет получать пеностекольные композиции с необходимой поризацией на основе жидкого стекла, обеспечивающего требуемые механические характеристики материалов [71].

Наиболее эффективный вид и расход пенообразователя – лаурилсульфоната натрия 0,5 – 1,0% масс, от жидкости. Области оптимальных значений $J/T = 0,43 – 0,50$ позволяют получать неавтоклавные ячеистые бетоны марок по плотности D 600 – 800 классов по прочности B1,5 – B2,5 и теплопроводностью 0,12 – 0,16 Вт/м·°C соответственно. Для получения смешанного вяжущего на основе стеклобоя и жидкого стекла с высокой прочностью и стойкостью использовали раствор натриевого жидкого стекла плотностью 1220 – 1250 кг/м³ и модулем 2,0 – 2,3, при удельной поверхности вяжущего 500–550 м²/кг. Оптимальный состав комплексной алюмосиликатной модифицирующей добавки содержит керамзитовую пыль 80 – 100%, золу-унос бурогоугольную 0 – 20% [70].

Процесс поризации жидкого стекла при высоких температурах состоит из трех основных этапов, длительность и характер протекания которых зависит от

вида и количества содержащейся влаги в материале.

Первый этап – прогрев материала до температур 100 – 120°C – исходный твердый материал частично переходит в псевдопиропластичное состояние и начинает деформироваться с увеличением объема.

Второй этап – при температурах 130 – 150°C – интенсивное выделение свободной и адсорбционной влаги; интенсивная поризация материала.

Третий этап – при температурах более 150°C происходит удаление конституционной влаги, окончательная перестройка структуры и завершение протекающих физико-химических процессов.

При формировании структуры изделия с максимальной однородностью структуры наибольший вклад вносит кристаллизационная вода, которая начинает удаляться при температурах выше 150°C, удаление избытка адсорбционной влаги на начальных стадиях приводит к образованию крупных сквозных пор и каналов. Поэтому исходная жидкостекольная композиция должна содержать минимальное количество свободной и адсорбционной воды [62].

Уменьшить влияние свободной воды можно следующими способами: прямой тепловой сушкой и превращением жидкого стекла в ксерогель; жидкостной грануляцией растворимого силиката в растворах хлоридов кальция, алюминия, магния или их смесей (с последующей сушкой); введением в жидкое стекло минеральных наполнителей или химических добавок, вызывающих развитие процесса гелеобразования и превращения жидкообразной исходной смеси в твердообразную, которую гранулируют на шнековых грануляторах.

Жидкое стекло – составляющая ячеистых бетонов, получаемых с использованием различных способов поризации и характеризующихся повышенной прочностью межпоровых перегородок за счет упрочнения в результате химического и температурного воздействия.

Выводы. Анализ научно-технической информации свидетельствует об актуальности жидкостекольных поризованных композиций, необходимости расширения сырьевой базы наполнителей за счет техногенных материалов.

Требуют развития технологические приемы поризации ячеистых жидкостекольных материалов. Практический интерес представляет разработка способов приготовления формовочных смесей на основе жидкого стекла.

2.2 Влияние вещественного состава формовочных масс на поризацию композиций

Исследованы композиции, содержащие в качестве наполнителя стеклобой, металлургический шлак, отходы обогащения скарново-магнетитовых руд, отходы дробления гранитных пород, отходы теплоэнергетики. Выявлена предпочтительность применения в качестве матрицы композиций жидкого стекла плотностью 1250 – 1300 кг/м³. Для стабилизации физико-механических свойств целесообразна обработка композиций при температуре 50 – 100 °C. Установлено активизирующее действие стеклопорошка на гидратационную активность силикатных и алюмосиликатных техногенных материалов (рисунок 2.1).

Выдвинуто предположение о возможности протекания реакций путем растворения и топохимическим способом. Выявлена возможность гидромеханоактивации щелочесиликатных композиций на основе отходов обогащения руд (рисунок 2.2). Определены технологически предпочтительные для состояния суспензии параметры гидромеханической обработки. Щелочная активизация техногенного сырья позволяет вовлечь в производство малоэнергоёмких вяжущих различные виды отходов.

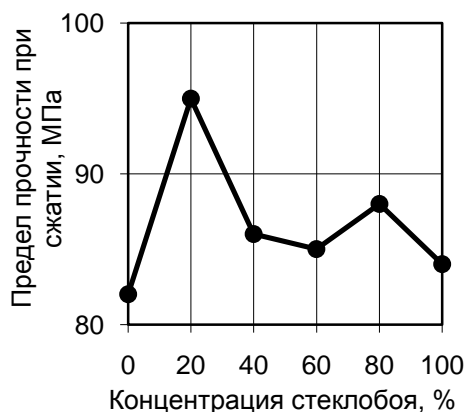


Рисунок 2.1 – Влияние стеклобоя на прочность композиции из отходов обогащения руд

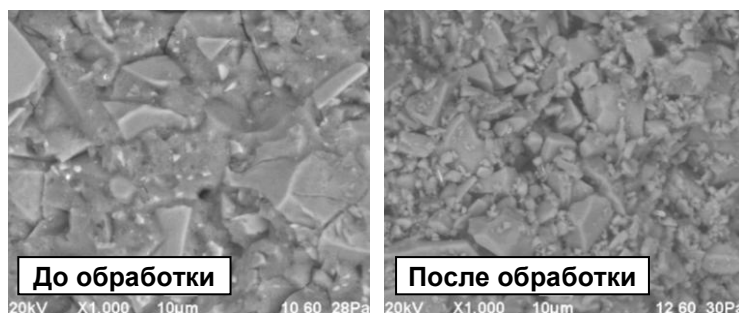


Рисунок 2.2 – Влияние гидромеханоактивации на микроструктуру композиции

Подтверждена рабочая гипотеза о том, что регулирование состава компонентов обеспечит проявление высокой гидратационной активности бесцементных композиций.

Поризация – определяющая стадия технологического процесса получения ячеистых материалов, которую для жидкостекольных масс осуществляют термическим, химическим, механическим способами.

Существенными факторами влияния на структуру ячеистых материалов служат технологические приемы приготовления бетонных смесей. В технологии ячеистых бетонов наиболее распространены щелочесиликатные пенобетоны. Технология пенобетона отличается многовариантностью методов получения формовочной массы: раздельное приготовление растворной смеси и пены; сухая минерализация пены; вспенивание всех компонентов в скоростном смесителе.. Щелочесиликатные пенобетоны получают, как правило, методом сухой минерализации пены [83]. Другие методы разработаны в основном для цементных бетонных смесей и не учитывают многокомпонентных составов формовочных композиций из бесцементных вяжущих.

Поризация щелочесиликатных композиций зависит от технологических факторов: вещественный состав и режим вспенивания формовочной массы.

Исследовано влияние вещественного состава сырьевой массы на поризацию бесцементных щелочесиликатных композиций, содержащих техногенный наполнитель.

В качестве щелочесодержащих растворов использовали водные растворы гидроксида натрия NaOH (плотность 1200 кг/м³), карбоната натрия Na₂CO₃

(плотность 1200 кг/м³); жидкое стекло (плотность 1250 кг/м³).

Для поризации масс использовали поверхностно активные вещества различного происхождения: протеиновый пеноконцентрат «Унипор», пенообразователи на синтетической основе «Fairy» и «Zelle – 1». Пеномассы готовили по одностадийному методу: суспензию, полученную перемешиванием всех компонентов, вспенивали в миксере со скоростью вращения перемешивающего механизма 600 об/мин. Свойства пеномассы оценивали по кратности и плотности. Образцы пенобетона размером 40x40x40 мм твердели на воздухе при нормальной температуре.

Выполнена визуальная оценка крупности, однородности и устойчивости во времени полученных пен. Мелкими обозначены пены с размером ячеек 0,5 мм; крупными – более 1 мм.

Однородная пористая структура характеризуется равномерным распределением пор в объеме массы, отсутствием крупных воздушных полостей.

Устойчивость пеномассы оценивали по продолжительности сохранения ею первоначального объема: высокая устойчивость – не менее 30 мин; низкая – разрушение после выключения смесителя.

Для получения щелочесиликатных вяжущих и композиций используют щелочные затворители, состав которых влияет на скорость и показатели твердения вяжущего. Исследованы пены, образованные на основе водных растворов гидроксида и карбоната натрия, жидкого стекла. Пенообразователи добавляли в количестве 2%. Раствор гидроксида натрия плотностью 1200 кг/м³ не вспенивался, поэтому использовали его в сочетании с водой в равных соотношениях. Анализ результатов выявил зависимость вспенивания и пористой структуры масс от состава раствора (таблица 2.1).

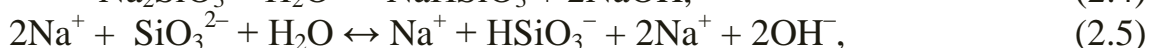
Таблица 2.1– Влияние состава щелочесодержащего раствора на свойства пены

Состав раствора	Вид пенообразователя	Кратность пены	Плотность пены, кг/м ³	Характеристика пены		
				размер	однородность пористости	устойчивость
NaOH : вода (1:1)	«Fairy»	1,6	690	крупные	неоднородная	низкая
	«Zelle – 1»	8,5	130	мелкие	однородная	высокая
	«Унипор»	7,5	150	средние	неоднородная	средняя
Na ₂ CO ₃	«Fairy»	2,0	590	крупные	неоднородная	средняя
	«Zelle – 1»	8,0	150	очень мелкие	однородная	высокая
	«Унипор»	2,5	480	мелкие	неоднородная	низкая
Na ₂ O(SiO ₂)	«Fairy»	7,0	180	очень мелкие	однородная	высокая
	«Zelle – 1»	6,5	190	мелкие	однородная	высокая
	«Унипор»	6,5	190	средние	неоднородная	средняя

Жидкое стекло – истинный раствор неорганического полимера, который содержит гидратированные катионы щелочных металлов и полимерные кремнекислородные анионы невысокой степени полимеризации.

Наличие полярных групп обеспечивает высокую вязкость этих растворов за счет образования водородных связей, а при отверждении – возможность конденсации с получением в итоге геля кремниевой кислоты.

Процесс гидролиза жидкого стекла зависит от pH раствора. В результате гидролиза силиката натрия образуется гидросиликат натрия, среда становится сильнощелочной (pH более 10) и полимеризации не происходит:



При pH ниже 6 жидкое стекло подвергается гидролизу с образованием ортокремниевой кислоты:



При pH = 5 – 6 наиболее энергичны процессы полимеризации и твердения жидкого стекла в присутствии электролитов, увеличивающих кислотность среды. Изменение pH среды существенно влияет на гелеобразование кремниевой кислоты. Понижение щелочности раствора приводит к смещению равновесия гидролиза силиката натрия в сторону гидролизованной формы, в этом случае выделяется гель кремневой кислоты. Снижение pH достигается путем введения кремнефторида натрия, воздействия углекислого газа, введением наполнителей, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Твердые оксиды изменяют pH локально на контакте «раствор – зерно», в результате происходит образование поверхностных соединений.

Отверждение композиций на основе жидкого стекла является коллоидно-химическим процессом и зависит от модуля жидкого стекла, влияющего на монолитность композиций, стойкость к воздействию воды и различных сред.

При образовании пены в растворах жидкого стекла целесообразно использовать анионные или неионогенные пенообразователи, такие как натриевые соли алкилсульфонатов и алкилбензосульфокислот. Представителями таких пенообразователей являются, как правило, синтетически полученные органические вещества, которые эффективны в области pH = 7 – 10,5. При добавлении раствора щелочи pH возрастает и превышает 12, что снижает пенообразование и устойчивость пен.

Использование протеинового пенообразователя «Унипор» для исследуемых щелочных растворов не обеспечивает пены требуемой структуры и устойчивости. Пена из раствора карбоната натрия и «Унипора» разрушается мгновенно.

венно после выключения смесителя. Использование протеинового пенообразователя «Унипор» сопровождается коагуляционными процессами и образованием сгустков в жидком стекле. Пена, образованная с применением «Унипора», неоднородна по структуре и весьма неустойчива. Протеиновые поверхностно-активные вещества катионного или амфотерного типа, как правило, эффективны только в слабокислой среде.

Состояние пен на основе синтетического пенообразователя «Fairu» неоднозначно: мелкая структура и высокая устойчивость пены – из жидкого стекла; крупнопористая легко разрушаемая пена – на основе раствора NaOH.

Пена на основе синтетического пенообразователя «Fairu» выгодно отличается мелкопористым строением, низкой плотностью и устойчивостью. Предпочтительность синтетических пенообразователей для жидкого стекла обусловлена их анионным или неионогенным типом. Такие пенообразователи содержат натриевые соли алкилсульфонатов и алкилбензосульфокислот и наиболее эффективны в области pH = 7,0 – 10,5.

Прочностные показатели шлакощелочного вяжущего, затворенного растворами различного состава, располагаются в порядке возрастания $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$. Исследования показали предпочтительность затворения комбинированным раствором $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ и NaOH, который обеспечивает ускорение твердения и повышение прочности материала.

При добавлении гидроксида натрия в жидкое стекло прослеживается тенденция уменьшения вспениваемости массы: снижение кратности и повышение плотности пены. Добавка гидроксида натрия уплотняет структуру камня вяжущего, увеличивая долю аморфной «склеивающей» массы (рисунок 2.3). Следовательно, активизация гидратационных свойств техногенного сырья позволяет вовлечь в производство малоэнергоёмких вяжущих различные виды техногенных материалов.

Исследования влияния концентрации гидроксида натрия в составе шлакощелочной композиции с соотношением «жидкое стекло : шлак» равным «1 : 1,75» позволяют уточнить допустимое содержание гидроксида натрия, обеспечивающее необходимые темпы твердения при сохранении высокой вспениваемости массы. Оптимальная добавка гидроксида натрия 10 – 30% с учетом особенностей состава шлакощелочной композиции. Повышение доли NaOH в композиции сопровождается снижением пористости пенобетона.

Особенность исследуемых композиций – использование для затворения жидкости с регулируемым составом и плотностью. Жидкое стекло выполняет две функции: в сочетании с пенообразователем является компонентом технической пены и одновременно – компонентом щелочесиликатного вяжущего.

Сопоставление характеристик пен, полученных при равных условиях на основе различных жидкостей, выявило пониженную кратность (вода – 12, жидкое стекло – 5) и повышенную среднюю плотность (вода – 80 кг/м^3 , жидкое стекло – 200 кг/м^3) пены из жидкого стекла. Истечение жидкости из пены в результате синерезиса в пеномассах отличалось незначительно.

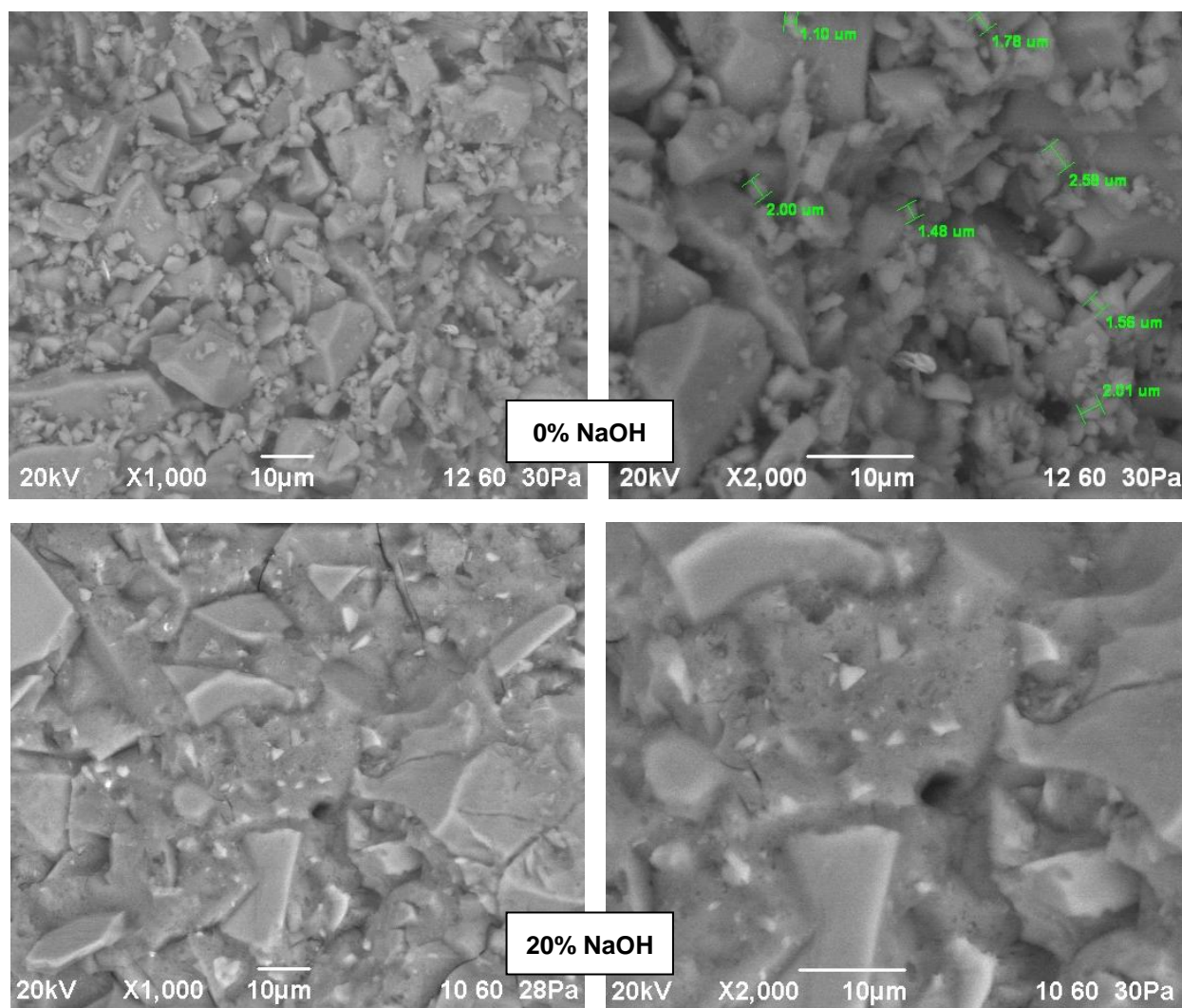


Рисунок 2.3 – Влияние добавки гидроксида натрия на структуру шлакощелочного камня (28 сут)

Исследование пены, образованной из жидкого стекла различного состояния, свидетельствует о предпочтительности раствора $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ плотностью 1200 – 1300 кг/м³, при которой образуется пена необходимого качества и достигается технологически обоснованная скорость твердения материала (таблица 2.2). Повышенные значения плотности жидкого стекла снижают выход пеномассы, при низких значениях плотности – медленное упрочнение структуры бетона.

Структура ячеистых материалов существенно зависит от природы порообразующего компонента. Исследованы пены, полученные из пенообразователей различного происхождения, которые добавляли к жидкому стеклу в количестве 3%. Результаты приведены в таблице 2.3.

Щелочесиликатные композиции состоят из жидкого стекла и порошкообразного наполнителя (металлургического шлака или боя стекла), который влияет на реологические свойства и вспениваемость массы. Для поризации щелочесиликатной композиции использован пенообразователь «Fairy».

Таблица 2.2 – Влияние плотности жидкого стекла на свойства пены

Плотность жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$, кг/м ³	Кратность пены	Плотность пены, кг/м ³
1100	8,5	115
1150	8,1	170
1200	7,7	195
1250	6,4	230
1300	5,3	250
1350	4,2	320
1400	3,8	470

Таблица 2.3 – Влияние вида пенообразователя на свойства пены на основе жидкого стекла

Вид пенообразователя	Кратность пены	Плотность пены, кг/м ³	Качественная характеристика пены		
			размер	однородность пористости	устойчивость
«Fairy»	7,0	180	очень мелкие	однородная	высокая
«Zelle – 1»	6,5	190	мелкие	однородная	высокая
«Унипор»	4,0	210	средние	неоднородная	низкая

Увеличение доли наполнителя закономерно повышает плотность массы за счет уменьшения поризуемости материала (таблицы 2.4 и 2.5). Для получения стойкой к седиментации пеномассы с низкими значениями плотности соотношение «жидкое стекло : наполнитель» целесообразно принять равным «1 : 1,85 – 1 : 2,00». Жидкостекольные композиции на основе стеклобоя менее чувствительны к изменению доли наполнителя и сохраняют практически неизменной кратность пеномассы.

Таблица 2.4 – Влияние доли шлака на свойства поризованного материала

Жидкое стекло : шлак	Кратность пеномассы	Плотность пеномассы, кг/м ³	Плотность пенобетона, кг/м ³	Прочность при сжатии пенобетона, МПа
1: 1,45	6,4	430	260	0,3
1: 1,65	6,3	470	320	0,4
1: 1,85	6,1	490	350	0,5
1: 2,00	5,8	550	460	0,7

Структура пенобетона чувствительна к изменению вещественного состава формовочной массы. Сопоставление показателей шлакощелочных композиций на синтетических пенообразователях различного типа выявило, что использование «Zelle – 1» при прочих равных условиях приготовления пеномассы обес-

печивает формирование укрупненных ячеек со средним размером в поперечнике 0,8 – 1,0 мм (рисунок 2.4) и пониженную плотность поризованного материала (таблица 2.6). В пенобетоне на основе металлургического шлака меньшие ячейки по сравнению с композитом на основе стеклобоя (рисунок 2.5).

Таблица 2.5 – Влияние доли стеклобоя на свойства поризованного материала

Жидкое стекло : стеклобой	Кратность пенomассы	Плотность пенomассы, кг/м ³	Плотность пенобетона, кг/м ³	Прочность при сжатии пенобетона, МПа
1: 1,45	5,1	570	400	0,8
1: 1,65	5,2	620	420	1,0
1: 1,85	5,1	640	430	1,1
1: 2,00	5,0	670	480	1,2

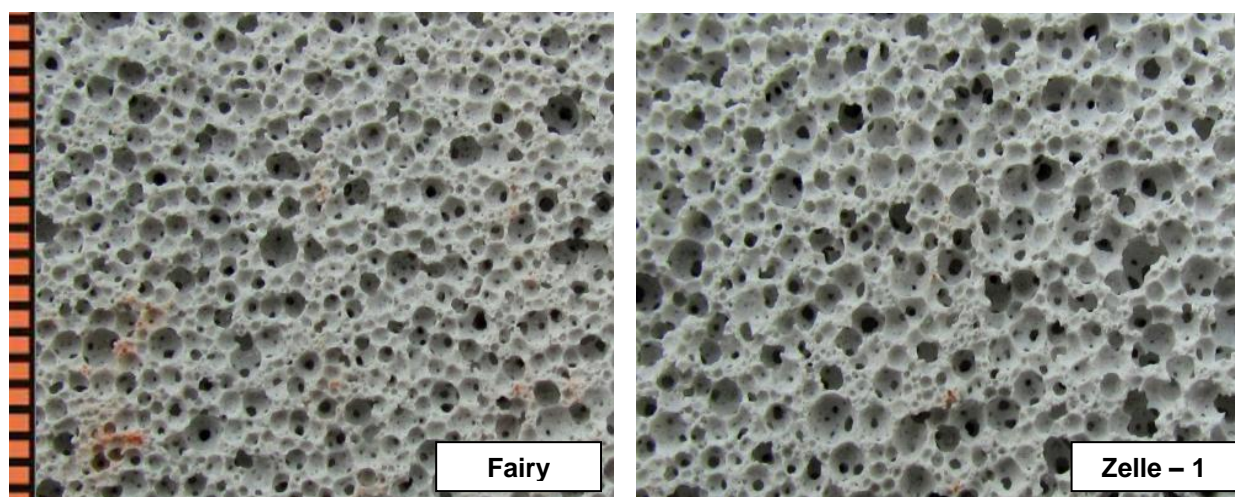


Рисунок 2.4 – Структура шлакощелочных композиций с использованием различных пенообразователей

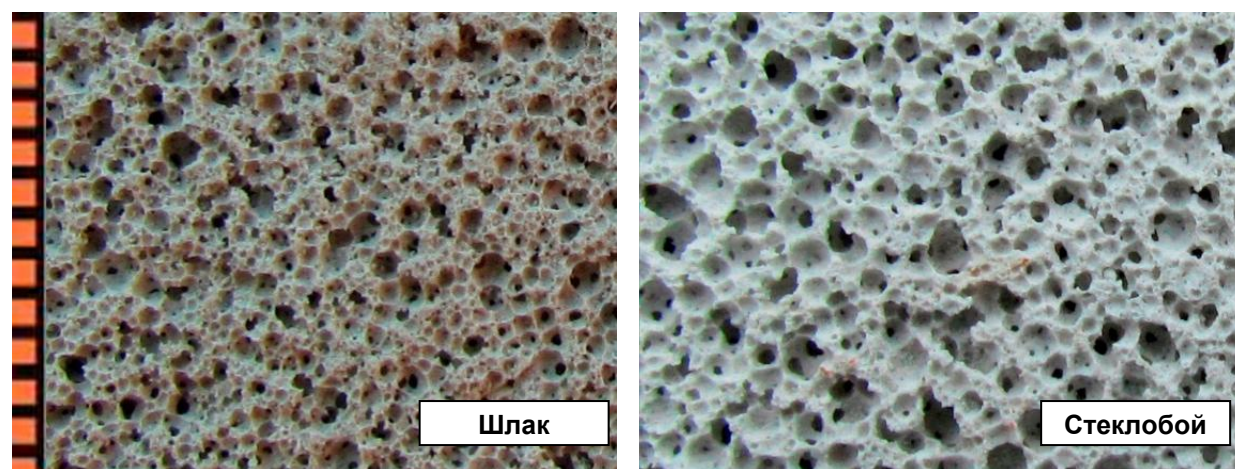


Рисунок 2.5 – Структура шлакощелочных композиций с использованием различных наполнителей

Таблица 2.6 – Влияние состава смеси на свойства шлакощелочного пенобетона

Пенообразователь		Жидкое стекло : шлак					
		1 : 1,85			1 : 2,00		
вид	содержание в смеси, %	кратность пены	плотность пенобетона, кг/м ³	прочность при сжатии пенобетона, МПа	кратность пены	плотность пенобетона, кг/м ³	прочность при сжатии пенобетона, МПа
Fairy	3	5,4	393	0,68	5,2	402	0,73
	4	5,8	296	0,63	5,8	369	0,72
	5	6,2	255	0,62	6,2	322	0,61
Zelle – 1	3	5,6	309	0,59	5,8	369	0,68
	4	5,9	237	0,53	6,2	336	0,63
	5	6,3	205	0,50	6,7	276	0,60

Выводы. Процессы поризации щелочесиликатных композиций чувствительны к изменению состояния компонентов и рецептуры формовочной массы. Формирование ячеистой структуры существенно зависит от вида пенообразователя, состава и количества щелочного затворителя

Устойчивость мелкопористой ячеистой жидкостекольной пеномассы обеспечивается при использовании синтетических пенообразователей анионного или неионогенного типа. Для формирования стойкой к седиментации пеномассы с низкими значениями плотности рациональное соотношение «жидкое стекло : наполнитель» определяют с учетом состава наполнителя.

2.3 Комплексная поризация жидкостекольных композиций

Улучшение прочностных и теплофизических свойств ячеистых бетонов основано на оптимизации структуры. Перспективным направлением в технологии ячеистых бетонов является получение пеногазобетона за счет совмещения приемов приготовления пенобетонной и газобетонной смеси. Это позволяет четче регулировать структуру и свойства бетона. Сведения о технологии пеногазобетона немногочисленны и посвящены в основном цементным материалам.

Для повышения теплозащитных свойств материала исследована возможность дополнительной поризации с помощью газообразующего компонента. Традиционный газообразователь ячеистых бетонов – алюминиевая пудра способен одновременно играть роль упрочняющего отвердителя, так как продукты его взаимодействия с жидким стеклом дополнительно модифицируют щелочно-силикатную матрицу, повышая ее водостойкость.

Однако повышенная зависимость кинетики газовыделения от состояния сырьевой смеси и поверхности порообразователя, дороговизна порошка обусловили поиск другого газообразующего компонента.

В качестве порообразователя использован концентрированный водный раствор пероксида водорода H_2O_2 (технический пергидроль, массовая концентрация 37 %), опыт использования которого свидетельствует об эффективности и доступности этого вещества. Газообразование с участием пероксида водорода независимо от значения pH среды, при разложении 1 кг пероксида выделяется 0,144 кг кислорода или около 133 л. Процесс разложения пероксида водорода в щелочной среде протекает интенсивно; при температуре 30 – 40°C разложение начинается через 10 – 30 с и заканчивается через 2 – 5 мин. С повышением температуры среды интенсивность разложения H_2O_2 возрастает.

Совместное использование пенообразователя и газообразователя обеспечивает формирование более развитой пористости ячеистого материала. При изучении структуры пеногазобетона отмечено, что пероксид водорода, образуя дополнительные поры, снижает плотность материала, однако приводит к разрывам в ячейках (рисунок 2.6).

Причиной «перфорации» в порах является продолжительная реакция газовыделения, которая протекает в уже сформированной структуре..

Введение перекиси водорода предусмотрено в композиции различного состава, поэтому представляется необходимым теоретическое обоснование использования этого вида порообразователя.

Известно [8], что характер поризации зависит от значений pH суспензии, в таблице 2.7 приведены данные об изменении этого показателя при ведении в жидкое стекло различных технологических добавок.

Таблица 2.7 – Влияние состава на pH жидкостекольной суспензии

Состав жидкостекольной суспензии, %							pH
Жидкое стекло		Na_2SiF_6	Fairy	Zelle	H_2O_2	NaOH	
1250 кг/м ³	1400 кг/м ³						
100	–	–	–	–	–	–	10,71
–	100	–	–	–	–	–	10,54
100	–	3	–	–	–	–	10,68
100	–	–	2	–	–	–	10,64
100	–	–	3	–	–	–	10,72
100	–	–	4	–	–	–	10,75
100	–	–	–	2	–	–	10,55
100	–	–	–	3	–	–	10,63
100	–	–	–	4	–	–	10,67
50	–	–	–	–	50	–	11,72
100	–	–	–	–	–	1	10,64
100	–	–	–	–	–	2	10,66
100	–	–	–	–	–	3	10,68

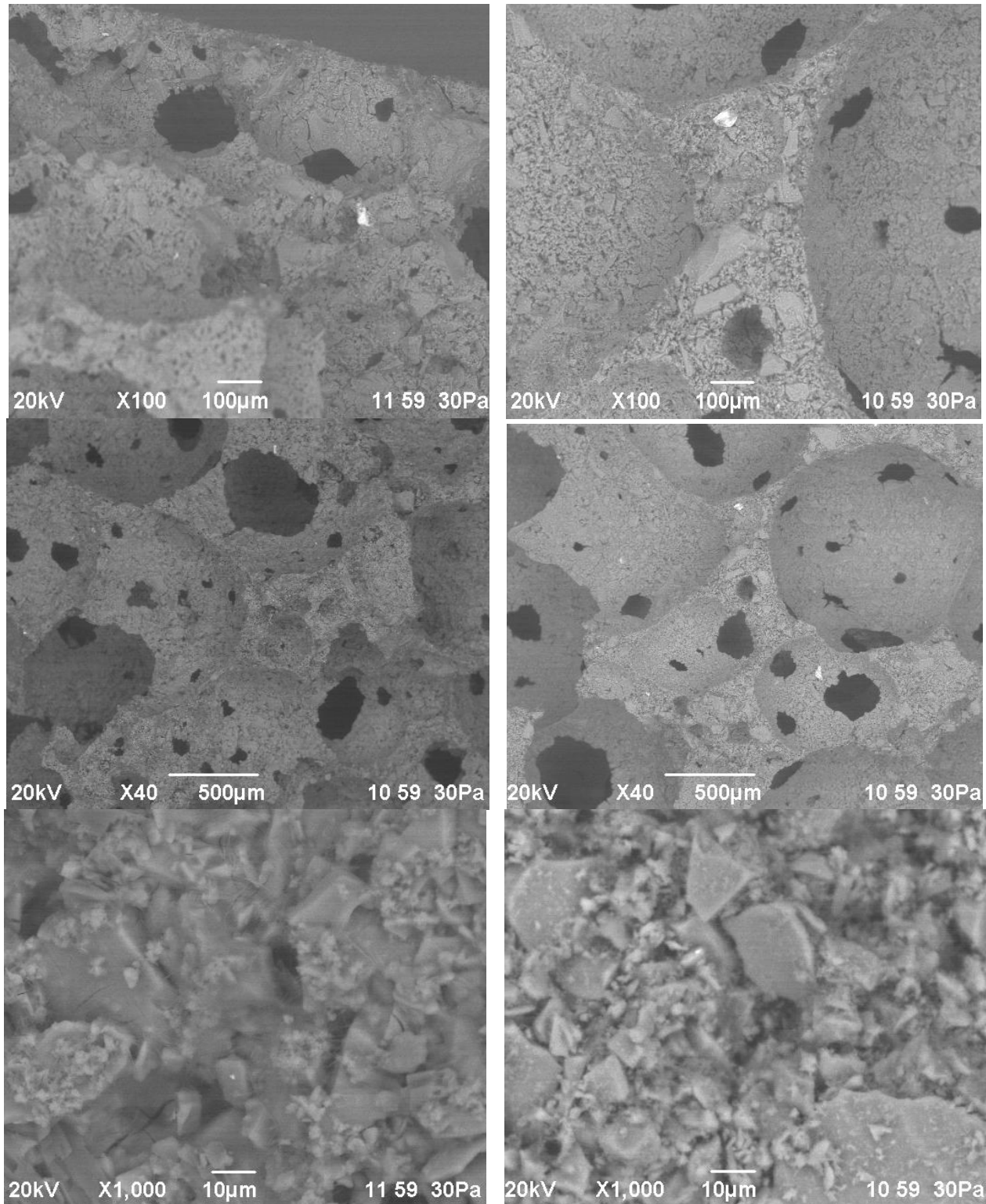


Рисунок 2.6 – Микроструктура жидкостекольных композиций, поризованных пероксидом водорода

Для исследования влияния H_2O_2 использовали композиции с соотношением «жидкое стекло : стеклобой – 1 : 2». Газообразователь вливали в сырьевую массу перед вспениванием. Газовыделение происходило в течение 30 – 40 мин после заполнения формы вспененной массой, ускорялось при тепловом воздействии (температура $30^{\circ}C$). Соотношение уровней массы до и после насыщения газом характеризовали коэффициентом вспучивания, который рассчитывали по завершению поризации. Результаты испытаний свидетельствуют, что вспучивание массы, возрастающее при увеличении доли пероксида водорода, зависит от вида пенообразователя (таблица 2.8). Пониженные значения коэффициента вспучивания смеси на основе «Zelle-1» обусловлены, по-видимому, меньшей газодерживающей способностью пеномассы. Это подтверждает «перфорация» межпоровых перегородок (рисунок 2.7), которая усиливается с повышением концентрации газообразователя. Поэтому содержание пероксида водорода в смеси следует ограничить 1,75 – 2,25 %.

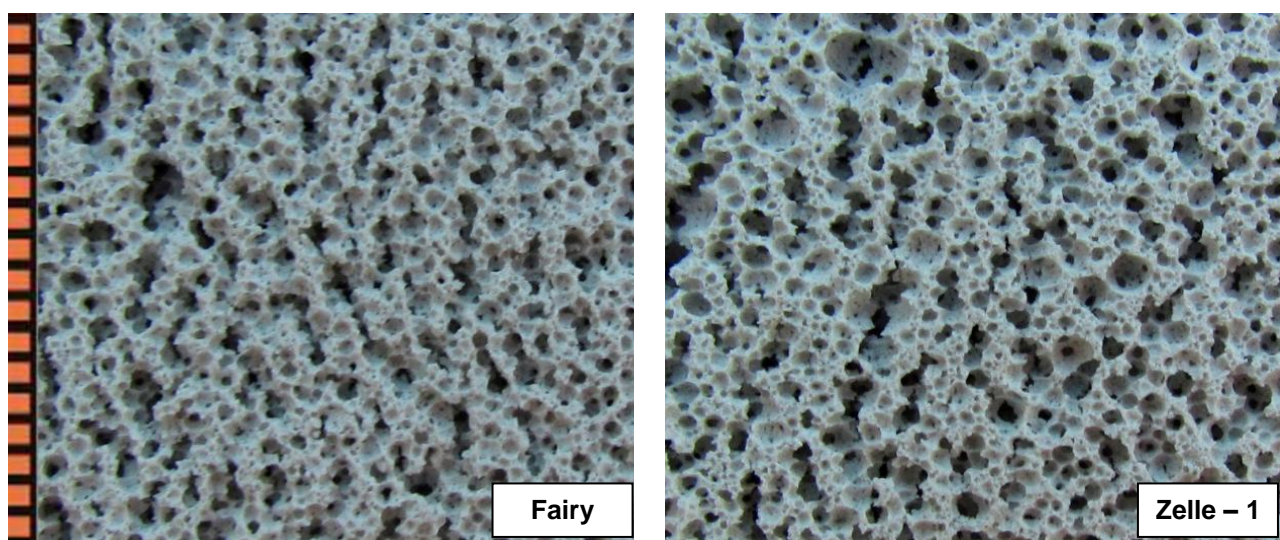


Рисунок 2.7 – Структура пеногазобетона на основе стеклобоя с использованием пенообразователей различного вида и пероксида водорода (1,75%)

Пероксид водорода, снижая плотность пенобетона, зачастую нарушает целостность структуры ячеек, разрывая поры и формируя открытую пористость (рисунок 2.8). Выявлено, что предварительный подогрев жидкого стекла и добавление пероксида водорода в общую массу формирует мелкую равномерно распределенную пористость. Ускоряя процесс газовыделения за счет подогрева пероксида водорода с 10 – 100% затворителя получена однородная пористость с меньшим количеством разрывов (рисунок 2.9). Пеногазощелочесиликатные композиции обладают плотностью 410 кг/м^3 и прочностью при сжатии 1,2 МПа.

Показана возможность получения высокопористых пеногазощелочесиликатных композиций с пустотелыми частицами микросферы. Использование до 10% поризованного наполнителя – алюмосиликатной микросферы в составе щелочесиликатных формовочных масс позволяет регулировать характер структуры ячеистых композиций (рисунок 2.10). Жидкостекольные композиции

обладают средней плотностью 450 кг/м^3 , прочностью при сжатии $0,8 - 1,1 \text{ МПа}$.

Твердение бесцементных щелочесиликатных композиций возможно по беспрогревной технологии, однако для обеспечения стабилизации высокопористой структуры ячеистых материалов в технологически необходимый период целесообразно осуществлять тепловую обработку в воздушных условиях при температуре $50 - 60^\circ\text{C}$. Условия твердения поризованных композиций следует назначать с учетом факторов влияния на процессы структурообразования: плотность затворителя; дисперсность порошковых компонентов; состав техногенного наполнителя и вещественный состав вяжущего.

Таблица 2.8 – Влияние H_2O_2 на свойства щелочной композиции из стеклобоя

Вид пенообразователя	Концентрация H_2O_2 в смеси, %	Кратность пеномассы	Коэффициент вспучивания, %	Средняя плотность пеногазобетона, кг/м^3
«Fairy»	0	5,4	–	500
	0,75		14	440
	1,25		20	400
	1,75		28	340
	2,25		42	280
	2,75		57	230
«Zelle-1»	0	5,6	–	480
	0,75		10	420
	1,25		18	380
	1,75		22	340
	2,25		31	270
	2,75		37	210

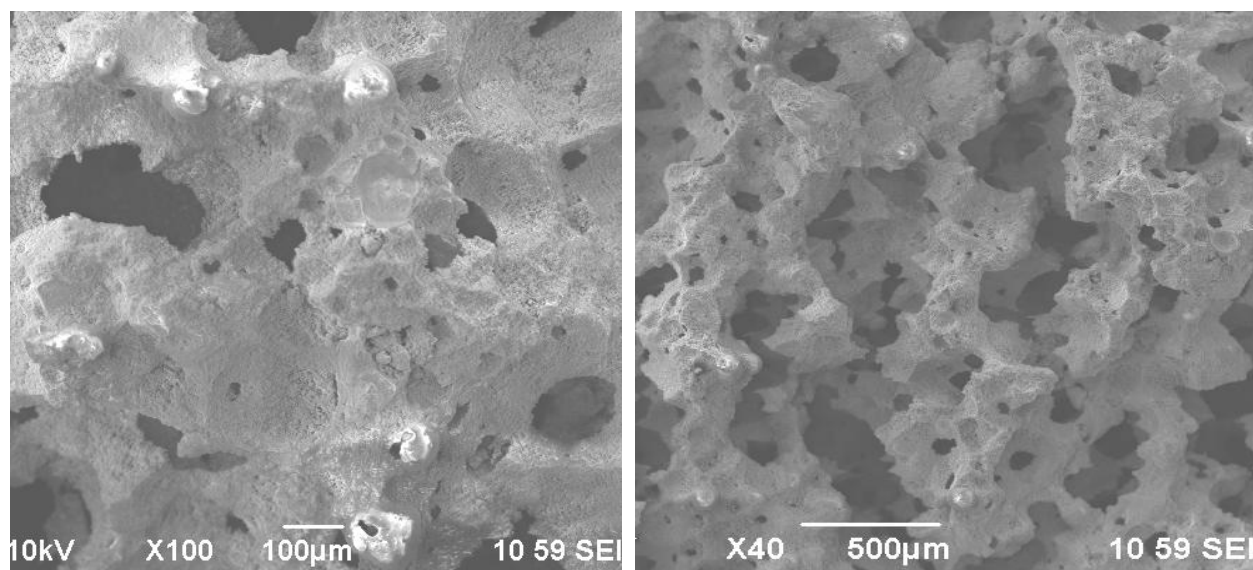


Рисунок 2.8 – Микроструктура щелочесиликатного пеногазобетона

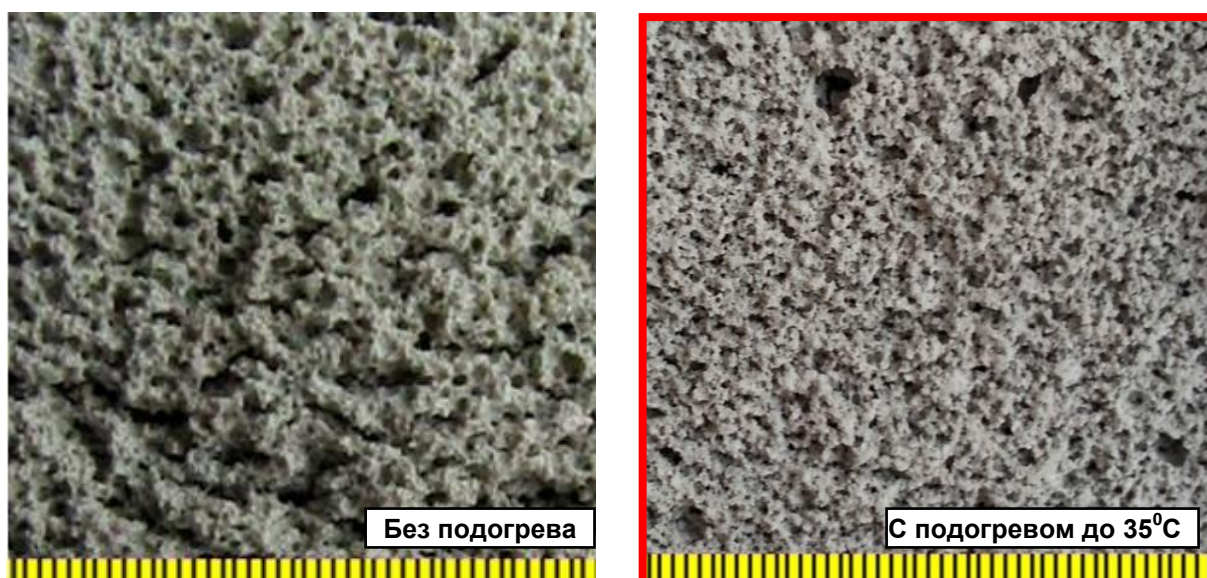


Рисунок 2.9 – Структура жидкостекольных поризованных материалов с различным температурным режимом

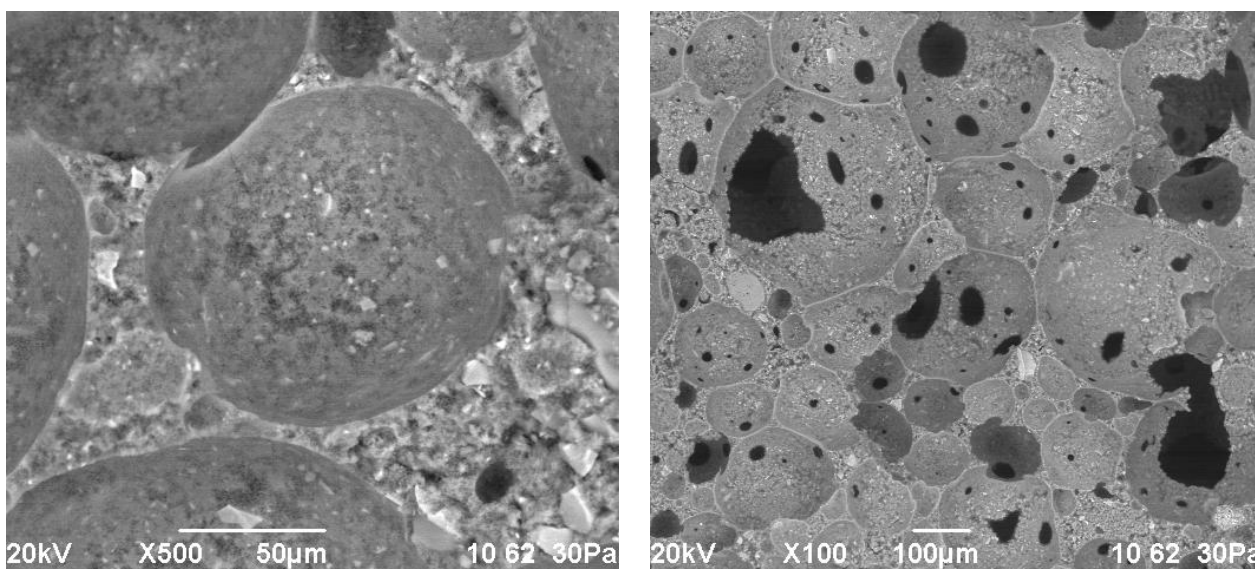


Рисунок 2.10 – Микроструктура щелочесиликатного пеногазобетона с добавлением алюмосиликатной микросферы

Показана возможность получения пеногазожидкостекольных композиций с пористыми частицами. Использование 10 % пустотелого наполнителя – зольной микросферы позволяет получать теплоизоляционный материал с мелкопористой однородной структурой. Композиция имеет плотность 350 кг/м^3 , прочность при сжатии 1,1 МПа (рисунок 2.11).

Показана целесообразность сочетания «щелочесиликатные гранулы + жидкостекольная композиция». Щелочесиликатные гранулы образуют прочное сцепление с матрицей жидкостекольной композиции, с которой имеют родственное происхождение. Это позволяет вводить в формовочную массу щелочесиликатные гранулы различного строения: пустотелые и ячеистые. Пустотелые

щелочесиликатные гранулы получены при низкотемпературном обжиге смеси жидкого стекла с малым содержанием наполнителя. Ячеистые щелочесиликатные гранулы представляют собой гранулированное пеностекло (рисунок 2.12). Щелочесиликатные гранулы, введенные в пеномассу, формируют ячеисто-зернистую структуру. Щелочесиликатные гранулы, скрепленные жидкостекольной композицией, образуют крупнопористую зернистую структуру. Плотность композиций, содержащих щелочесиликатные гранулы, составляет 290 – 380 кг/м³.

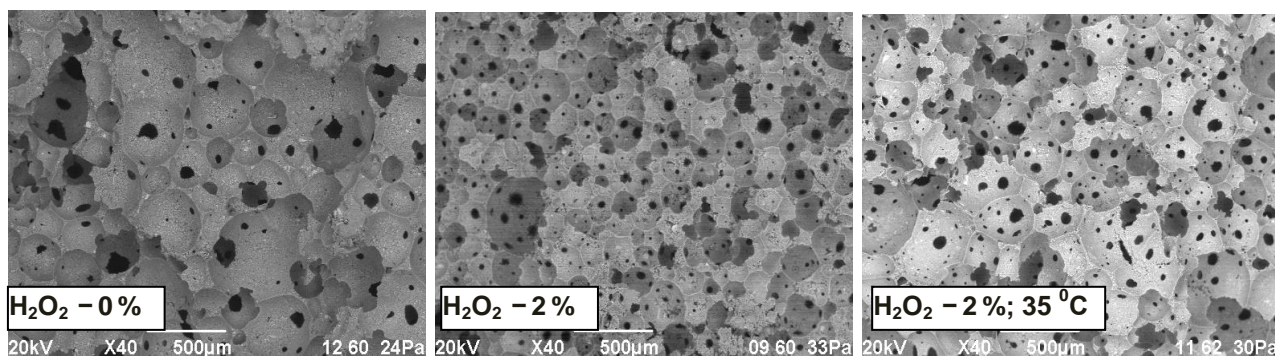


Рисунок 2.11 – Влияние пероксида водорода на структуру жидкостекольной композиции



Рисунок 2.12 – Микроструктура жидкостекольной композиции с пористыми частицами

Результаты исследований подтвердили рабочую гипотезу: многокомпонентный состав магнезиальных и жидкостекольных композиций обеспечивает возможности для совмещения различных способов поризации. Комбинированные структуры на основе техногенных наполнителей характеризуются стабильностью и высокой пористостью.

Выводы. Выявлены способы увеличения пористости жидкостекольных композиций за счет поэтапного дополнительного введения порообразующих компонентов. Использование приемов комплексной поризации обеспечивает формирование устойчивой полимодальной пористости и способствует повышению теплозащитных свойств композиций.

2.4 Поризация гранулированных жидкостекольных композиций

Для приготовления гранулированного материала использована смесь из жидкого стекла, наполнителей (зола ТЭС, микросфера) и пенообразователя. Компоненты тщательно перемешивали, формовали и подвергали температуре термической обработки при температуре 300 – 380⁰С. Сведения о свойствах гранулированного материала в таблице 2.9. Увеличение объеме составляет 2 –7 раз. Выявлено оптимальное количество наполнителя 40 массовых долей, при введении которого образец вспучился (рисунок 2.13).

Таблица 2.9 – Влияние наполнителя – золы ТЭС на плотность материалов

Жидкое стекло, массовая доля	Зола ТЭС, массовая доля	Объем гранул, см ³		Плотность вспученного материала, кг/м ³
		до вспучивания	после вспучивания	
100	40	1,41	7,70	215
	50	2,1	9,64	290
	60	1,41	4,26	485
	70	2,1	4,82	430

Характер изменения плотности щелочесиликатного материала, наполненного золой ТЭС: при ведении 10 – 40 % наполнителя снижение плотности до 180 – 350 кг/м³, при дальнейшем увеличении наполнителя происходит резкое уплотнение массы до 250 – 580 кг/м³



Рисунок 2.13 – Внешний вид щелочесиликатного материала до (1) и после (2) вспучивания

При вспучивании гранул выявлено ярко выраженное разделение массы на пену и порошок золы (рисунок 2.14). Такое расслоение является следствием недостаточного сцепления жидкого стекла с наполнителем.

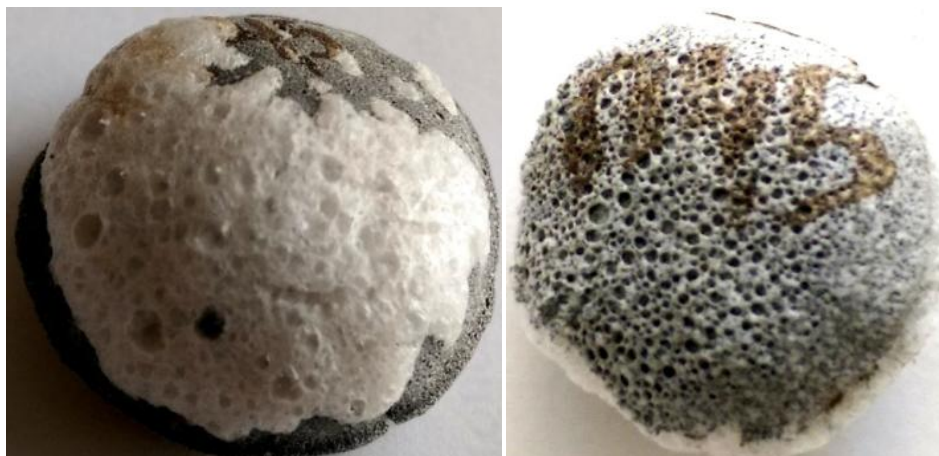


Рисунок 2.14 – Образец с выраженным расслоением на пенную массу и порошок золы ТЭС

Подобные эксперименты проводили с наполнителем другого вида – микросферой. Результаты исследований в таблице 2.10, на рисунке 2.15.

Таблица 2.10 – Влияние количества наполнителя – микросферы на плотность материалов

Жидкое стекло, массовая доля	Микросфера, массовая доля	Объем гранул, см ³		Плотность вспученного материала, кг/м ³
		до вспучивания	после вспучивания	
100	30	2,83	27,13	180
	40	2,3.	16,33	200
	500	3,53	12,56	220
	60	3,53	7,69	340



Рисунок 2.15 – Внешний вид щелочесиликатного материала с микросферой до вспучивания (слева) и после вспучивания (справа)

Наименьшую плотность (85 кг/м³) имеют образцы с минимальным количеством наполнителя – микросферы, однако такие образцы проявляют наибольшее отделение вспученной пены от наполнителя.

Вязкость – важная характеристика жидкого стекла. Вязкость определяется многими факторами. Вязкость увеличивается по мере возрастания показателя концентрации и соотношения кремнекислоты и щелочи и уменьшается при возрастании температуры.

Исследовано влияние добавки – хлорида натрия на состояние жидкого стекла. Анализ технической информации выявил возможность использования поваренной соли в роли отвердителя-загустителя для жидкого стекла. Поваренная соль является пищевым продуктом в составе, которого содержится соединение натрия и хлора.

Для упрочнения гранул и снижения седиментационных явлений в жидкостекольной массе использовали отвердитель-загуститель для жидкого стекла – поваренную соль (таблицы 2.11 и 2.12, рисунок 2.16).

Введение 5 % поваренной соли позволило получить вспученные гранулы с гладкой и прочной поверхностью. При изготовлении возникли трудности, так как смесь получалось очень пластичной, количества добавки не хватило для отверждения массы (рисунок 2.17).

Таблица 2.11 – Влияние добавки хлорида натрия NaCl на плотность композитов на основе золы ТЭС

Состав, содержание (%)	NaCl, %	Пеноконцентрат, %	Объем гранул, см ³		Плотность вспученного материала, кг/м ³
			до вспучивания	после вспучивания	
Жидкое стекло (100) + зола ТЭС (40)	5	–	0,62	2,15	325
	10	–	0,53	3,05	350
	15	–	0,46	1,77	470
	10	0,3	0,33	0,91	450

Таблица 2.12 – Влияние добавки хлорида натрия NaCl на плотность композитов на основе микросферы

Состав, содержание (%)	NaCl, %	Пеноконцентрат, %	Объем гранул, см ³		Плотность вспученного материала, кг/м ³
			до вспучивания	до вспучивания	
Жидкое стекло (100) + микросфера (40)	5	–	0,24	1,15	350
	10	–	0,33	1,15	390
	15	–	0,73	1,77	465
	10	0,3	0,28	1,44	285

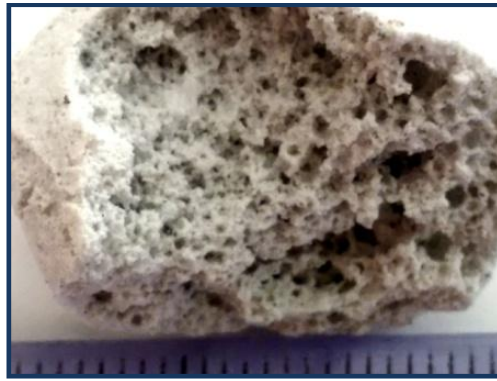


Рисунок 2.16 – Гранула из композиции с добавкой хлорида натрия



Рисунок 2.17 – Гранула с добавкой 5 % хлорида натрия

Повышение концентрации поваренной соли до 10% сопровождается образованием высолов в обожженном материале (рисунок 2.18).

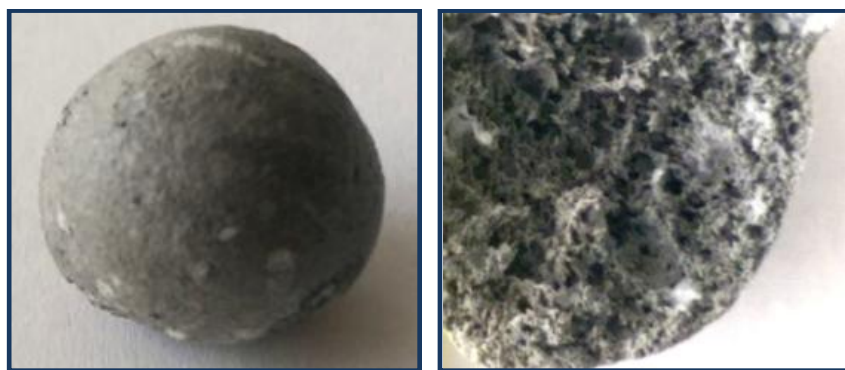


Рисунок 2.18– Гранула с добавкой 10 % хлорида натрия

Большинство веществ, вызывающих коагуляцию жидкого стекла или образование труднорастворимых силикатов, подавляет вспучивание жидкого стекла. При этом после термообработки материал имеет лишь гелевые поры, объем которых невелик.

Формовочная масса, содержащая жидкое стекло (100%), микросферу или золу ТЭС (20%) с добавкой 7% поваренной соли, характеризуется наилучшими показателями при формовании сырца и вспучивании гранул (таблица 2.13). Аналогичные характеристики у гранул из жидкостекольной массы с алюмосиликатной микросферой.

Таблица 2.13 – Влияние добавки 7 % хлорида натрия на свойства гранул

Наполнитель	Объем гранул, см ³		Плотность вспученного материала, кг/м ³
	до вспучивания	после вспучивания	
Микросфера	0,39	1,27	213
	0,71	4,08	113
	0,53	3,8	129
Зола ТЭС	0,91	3,56	267
	0,80	3,56	239
	0,60	3,05	249

При введении 15% поваренной соли наблюдали выраженное высолообразование (рисунок 2.19), что указывает на склонность образцов к разрушению.

Микроструктура гранул оптимального состава на рисунках 2.20 – 2.22.



Рисунок 2.19 – Гранула с добавкой 15 % хлорида натрия



Рисунок 2.20 – Гранулированный материал фракции 5 – 10 мм

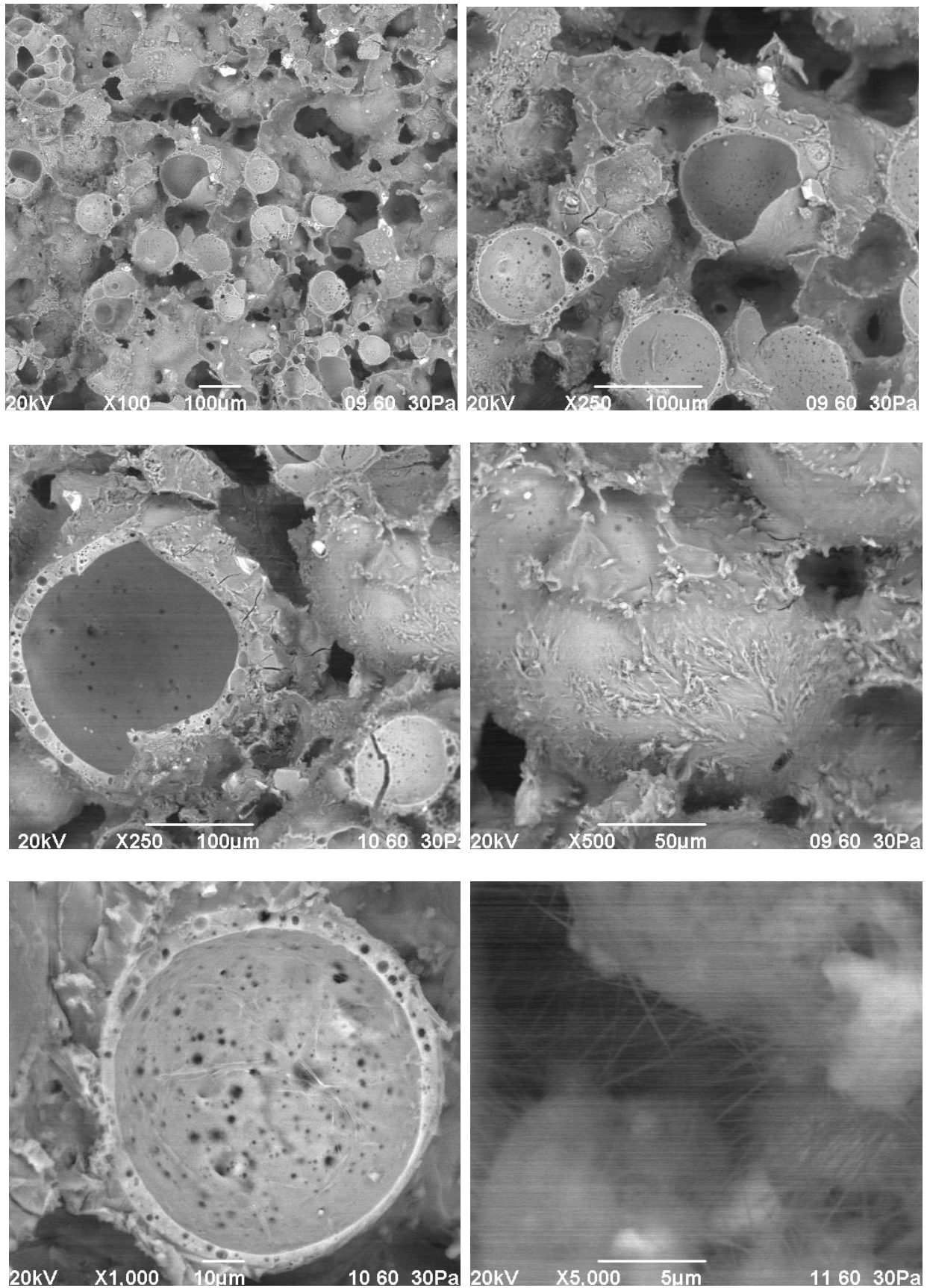


Рисунок 2.21 – Микроструктура гранул на основе микросферы

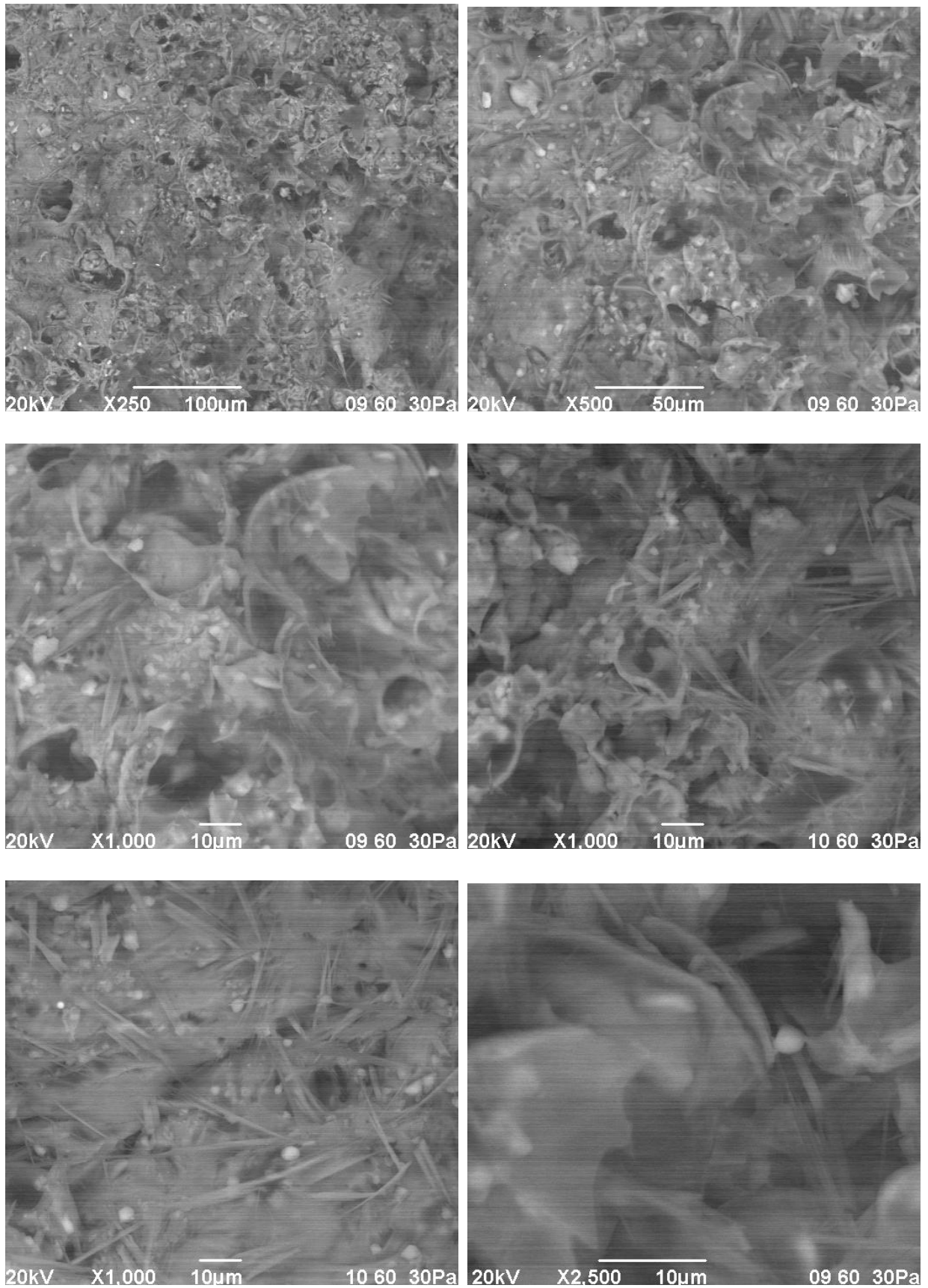


Рисунок 2.22 – Микроструктура гранул на основе золы ТЭС

2.5 Низкообжиговые силикатные массы на основе стеклобоя

Синтезирован пористый силикатный материал на основе стеклобоя [92 – 95]. Выявлена роль жидкого стекла в процессах поризации при обжиге стекломассы. Определены оптимальные условия для формирования равномерной ячеистой структуры: концентрация жидкого стекла плотностью 1350 кг/м^3 – 25%, температура обжига – 850°C . Отмечено положительное влияние уплотнения сырьевой шихты на структуру обожженного вспученного материала. Пеностекло, изготовленное из стеклобоя и жидкого стекла, имеет плотность $460 - 600 \text{ кг/м}^3$. Структура пеностекла однородная, поры замкнутые, равномерно распределены в материале.

Исследовано влияние вещественного состава стекольной шихты на формирование структуры пеностекла. Выявлено, что добавка микросферы способствует формированию равномерной и прочной структуры композиций. Размер пор уменьшается по мере увеличения количества микросферы. Поры замкнутые, размер менее 0,5 мм. Форма образцов стабильна при обжиге. Максимальное содержание микросферы в сырьевой шихте – 20%. При дальнейшем увеличении содержания микросферы повышается плотность материала.

Исследованы превращения при обжиге стекольной шихты с наполнителями различного состава (рисунок 2.23). Установлено влияние состава и количества наполнителя на пиропластические превращения материала, на образование пористой структуры. Показана предпочтительность использования в стекольной шихте отходов обогащения скарново-магнетитовых руд (хвосты СМС), горючих сланцев, металлургических шлаков (рисунок 2.24).

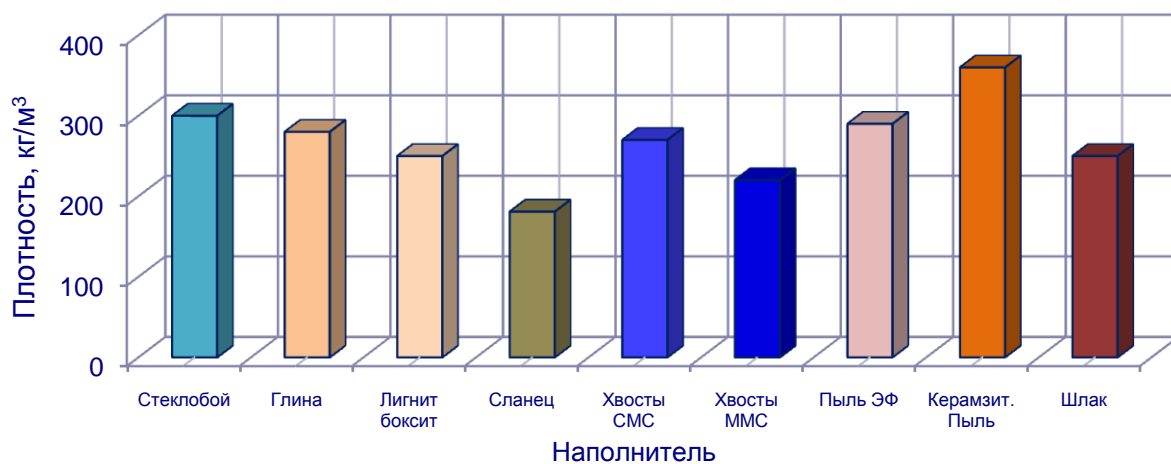


Рисунок 2.23 – Влияние наполнителя на плотность пеностекла

Оптимальное содержание наполнителя в шихте определяется химико-минеральным составом. Для получения равномерно пористой структуры низкой плотности количество добавки не следует увеличивать сверх 30 %. При повышении доли наполнителя структура уплотняется за счет изменения реологических свойств обжигаемой массы.

Следовательно, установлена возможность создания высокой полимодальной пористости пеностекла посредством изменения рецептуры сырьевой смеси.

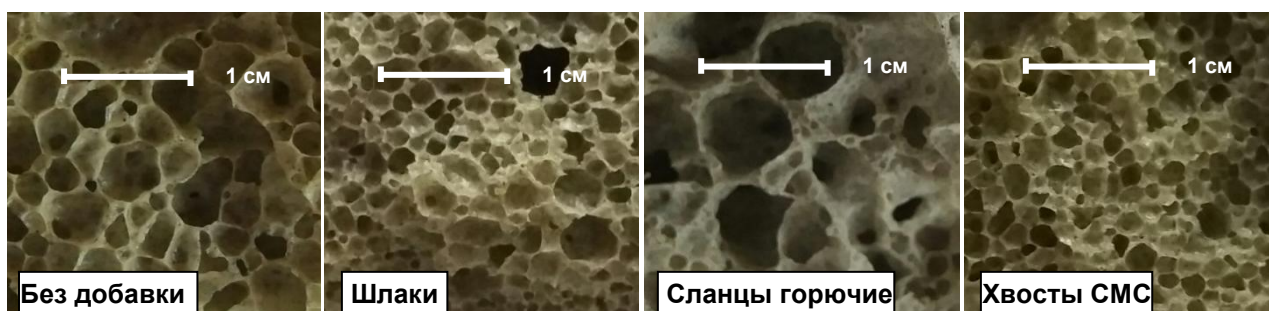


Рисунок 2.24 – Структура пеностекла на основе шихты с различными наполнителями

Предложено вводить в сырьевую смесь минеральные наполнители, в которых происходят фазовые превращения в температурном интервале размягчения стекломассы.

Исследованы низкообжиговые массы на основе стеклобоя и техногенных добавок. Исследованы инновационные технологические приемы сочетания механической и химической поризации масс, содержащих техногенные материалы различного строения.

Обоснована предпочтительность жидкого стекла в качестве порообразователя для пеностекла, обожженного при температуре 850⁰С (таблица 2.14). Увеличение содержания жидкого стекла сверх 30 % вызывает укрупнение и разрыв ячеек (таблица 2.15). Деструктивные процессы обусловлены избыточным давлением водяных паров, возникающих при термических преобразованиях жидкого стекла.

Таблица 2.14 – Влияние порообразователя на плотность пеностекла

Состав формовочной массы, %					Плотность исходная, кг/м ³	Кратность уменьшения плотности	Коэффициент вспучивания
стеклобой	уголь	мел	вода	жидкое стекло			
100	–	–	–	40	2272	7,8	0,20
100	–	–	40	–	1113	0,7	1,00
97	3	–	–	40	1600	4,2	0,30
95	5	–	–	40	1667	3,9	0,34
93	7	–	–	40	1625	4,0	0,30
97	3	–	40	–	1133	0,6	1,00
95	5	–	40	–	1266	0,6	1,00
93	7	–	40	–	1235	0,7	1,00
97	–	3	–	40	1928	3,7	0,30
95	–	5	–	40	1867	2,9	0,30
93	–	7	–	40	1933	3,2	0,33
97	–	3	40	–	1437	1,0	1,00
95	–	5	40	–	1533	1,0	1,00

Таблица 2.15 – Влияние жидкого стекла на свойства пеностекла

Жидкое стекло, %	Жидкое : твердое	Исходная плотность, кг/м ³	Кратность снижения плотности	Размер ячеек, мм
30	0,30	1667	4,3	0,1 – 2,5
35	0,35	2000	4,5	1 – 3
40	0,40	2167	7,8	1,0 – 3,5
45	0,45	2331	8,3	2 – 4
50	0,50	1733	6,7	2 – 6

Характер пиропластических превращений в стекломассе зависит от формы сырца, которая влияет на теплообменные процессы. Сравнительная характеристика призматических, кубических и сферических образцов различного размера определила рациональность сферической и кубической формы. Отпрессованные образцы размером 0,8 – 1,0 см обеспечивают повышение и равномерное распределение пористости в обжигаемой стекломассе.

Исследовано влияние режима обжига на структуру пеностекольных материалов. Для формирования однородной структуры и получения изделий низкой плотности предпочтителен двухстадийный обжиг: изделия обладают равномерной ячеистой структурой, закрытой пористостью, низкими показателями плотности. Отмечено, что для гранул диаметром 0,5 – 0,8 см образцов необходимость в двухстадийном обжиге снижается. Это сократит энергетические затраты на подготовительные процессы в технологии пеностекла.

Установлена возможность повышения пористости пеностекла путем помола сырьевой массы в вибрационной мельнице – активаторе (рисунок 2.25). Активация сухой стекольной шихты снижает плотность пеностекла от 650 кг/м³ до 480 кг/м³. Мокрая активация сырьевой массы увеличивает пористость на 50 – 60 % и обеспечивает плотность пеностекла 360 кг/м³.

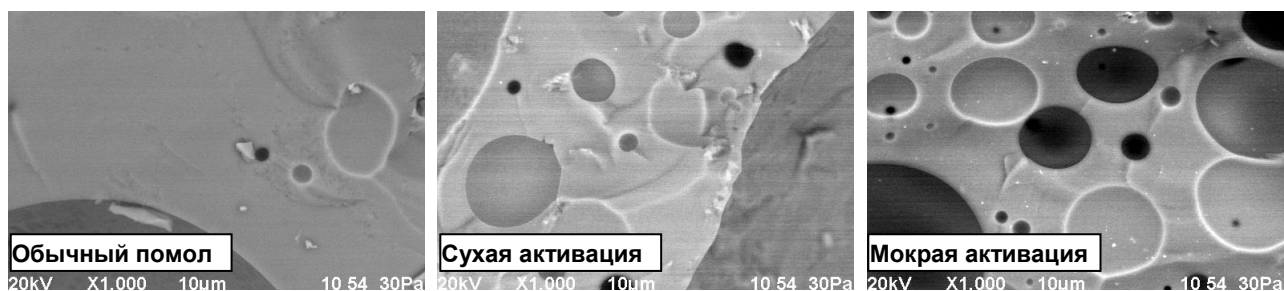


Рисунок 2.25 – Микроструктура пеностекла различного приготовления

Высокопористое строение пеностекла предложено обеспечить путем комплексной поризации шихт. Техногенные добавки, содержащие газообразующие компоненты, обеспечивают образование дополнительных пор в стекломассе. Разработаны составы шихт из стеклобоя и 10 – 30 % горючих сланцев, отходов обогащения магнетитовых руд и лигнит-бокситов. Наряду с крупными

основными ячейками, структура обожженного материала содержит мелкие поры в перегородках между ячейками (рисунок 2.26). Плотность пеностекла 230 – 300 кг/м³. Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С): для пеностекла из стеклобоя 0,123; для пеностекла с техногенной добавкой 0,06 – 0,09.

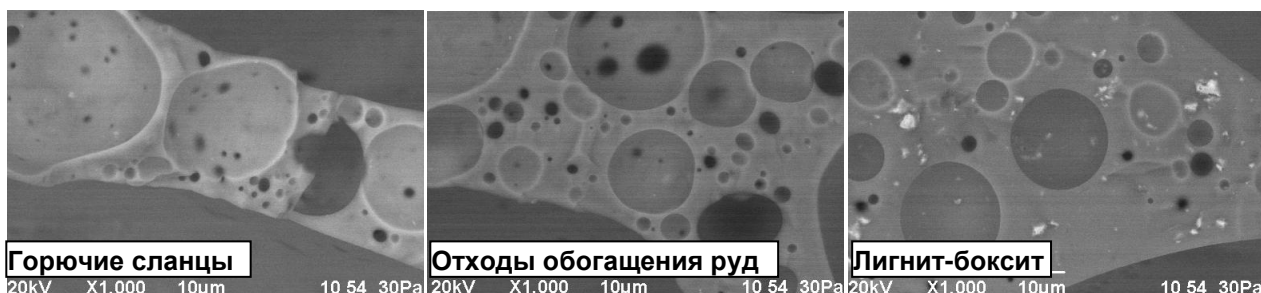


Рисунок 2.26 – Микроструктура пеностекла с техногенными добавками (30 %)

Пирит FeS₂ – минерал отходов обогащения скарново-магнетитовых руд. Превращения пирита сопровождаются образованием газовой фазы и выделением теплоты:



На примере модельных смесей с 5 – 15 % пирита исследовано влияние техногенных добавок на поризацию стекломассы. Добавка пирита снижает температуру плавления стекольной шихты и ускоряет поризацию массы (рисунки 2.27 и 2.28).

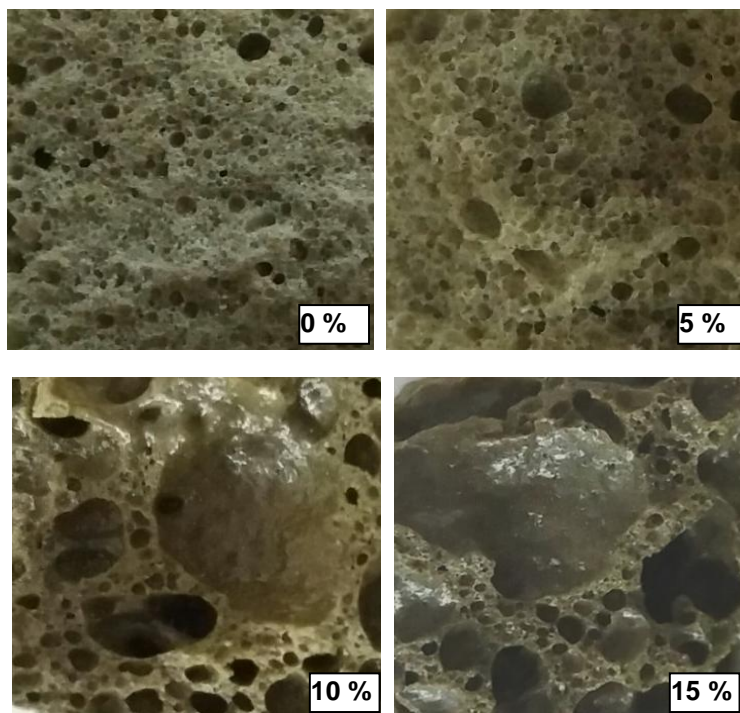


Рисунок 2.27 – Влияние пирита на структуру пеностекла (775 °С)

Предложено введение техногенных наполнителей в стекольную шихту для формирования комбинированной структуры. В присутствии зольной микросферы формируется зернисто-ячеистая структура (рисунок 2.29).

Добавка мелких древесных волокон позволяет синтезировать волокнисто-зернисто-ячеистую структуру (рисунок 2.30). Техногенные наполнители упрочняют материал без повышения плотности, снижают хрупкость пеностекла.

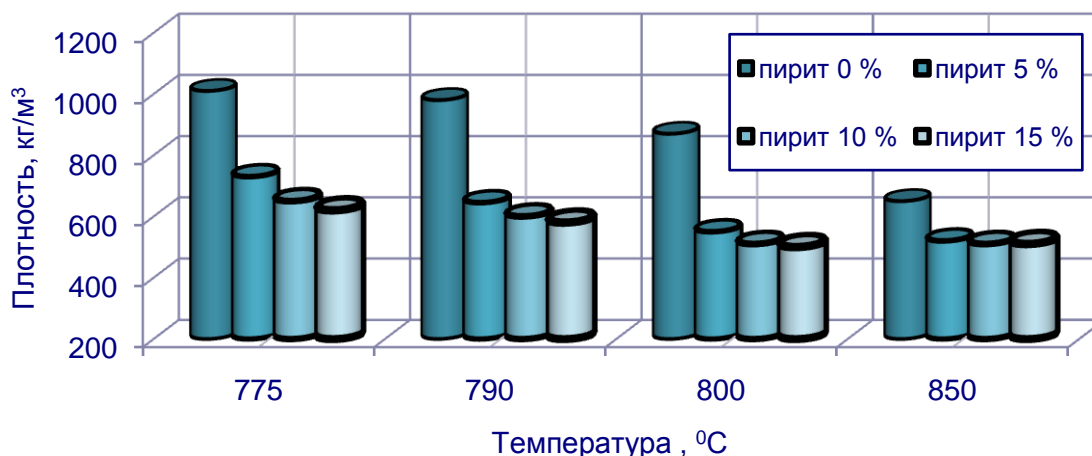


Рисунок 2.28 – Влияние температуры обжига на плотность пеностекла с добавкой пирита

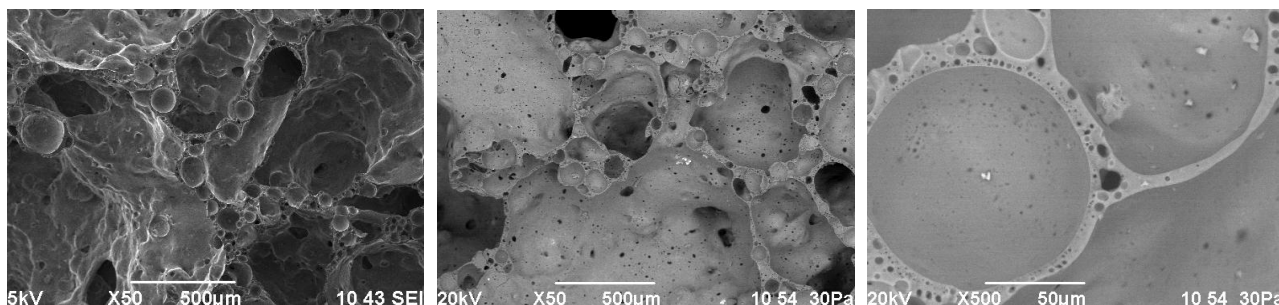


Рисунок 2.29 – Зернисто-ячеистая структура пеностекла с добавкой микросферы (20 %)

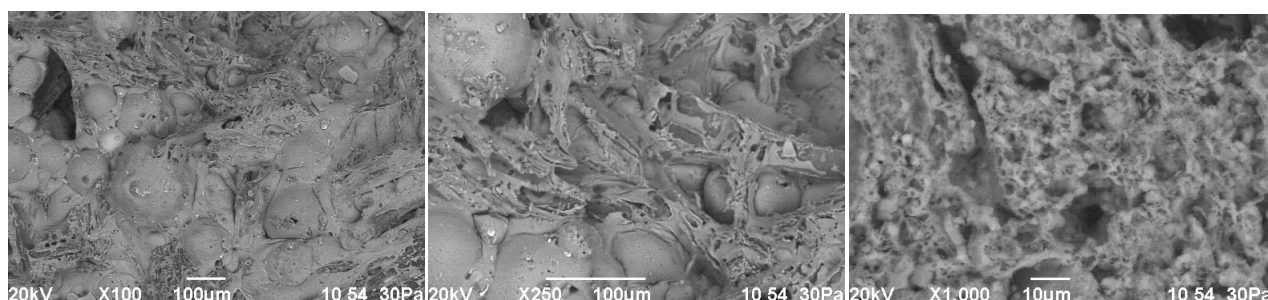


Рисунок 2.30 – Волокнисто-зернисто-ячеистая структура пеностекла с добавкой микросферы (20 %) и древесных частиц (10 %)

Выводы. Добавление в стекольную шихту техногенных компонентов способствует формированию высокопористой комбинированной структуры за счет сочетания различных приемов поризации.

3 СТРУКТУРА ПОРИЗОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Структура композита на различных уровнях – главная характеристика материала [17, 41, 53, 84 – 97]. Исследованы магнезиальные и жидкостекольные композиции, низкообжиговые щелочесиликатные композиции. Сравнительный анализ структуры композиций позволяет оценить роль рецептуры сырьевой массы и параметров технологической обработки в формировании пористости теплоизоляционных материалов (рисунки 3.1 – 3.7).

Магнезиальные композиции. Характер пористости композиций существенно зависит от механизма образования ячеек (рисунок 3.1). Газообразование за счет перекиси водорода в композициях различного состава формирует крупные поры, разделенные толстыми перегородками. Пенообразование формирует ячейки, размер которых почти в 2 раза меньше пор газообразования. Вид порообразователя влияет на характер гидратации композиции. При использовании H_2O_2 формируются длиноволокнистые кристаллы гидрооксихлорида магния, обеспечивающие повышенную прочность композиции. Введение зольной микросферы способствует уплотнению межпоровых перегородок, сохранению замкнутого характера ячеек. Основная часть волокнистого наполнителя расположена внутри перегородок, разделяющих поры. Комплексная поризация сопровождается снижением крупности пор газообразования, появлением в межпоровых перегородках мелких ячеек пенообразования. Увеличение пористости повышает теплозащитные свойства магнезиальных композиций.

Жидкостекольные композиции. В отличие от магнезиальных в композициях из жидкого стекла формируются ячейки с более тонкими оболочками благодаря повышенному поверхностному натяжению формовочной смеси (рисунок 3.3). Целостность оболочек ячеек и межпоровых перегородок нередко нарушается из-за несогласованности процессов поризации и структурообразования. Для минимизации дефектов структуры регулируют вещественный состав и температуру формовочной смеси. Это усложняет технологию получения изделий.

Сравнительный анализ микроструктуры ячеистых бетонов из портландцемента, жидкого стекла, магнезиального вяжущего свидетельствует о преимуществе магнезиальных материалов. Повышенная прочность поризованных магнезиальных композиций достигается благодаря кристаллической основе матрицы, состоящей из гидрооксихлоридов магния (рисунки 3.5 – 3.7).

Микроструктура ячеистых композитов различного состава имеет принципиальные сходства. Различия в строении исследуемых материалов определяются в основном методами формирования пористой структуры, а также состоянием материала межпоровых перегородок.

Для магнезиальных композитов характерна почти правильная шаровидная форма ячеек, наличие кристаллического компонента в межпоровых перегородках. Вариатропный магнезиальный бетон характеризуется сильным сцеплением с пенополистирольными гранулами, плавным переходом зон с различной пористостью (рисунок 3.2). Наибольшие преимущества у магнезиальных ячеистых бетонов, характеризующихся менее дефектным строением, повышенной пористостью при наибольших показателях прочности.

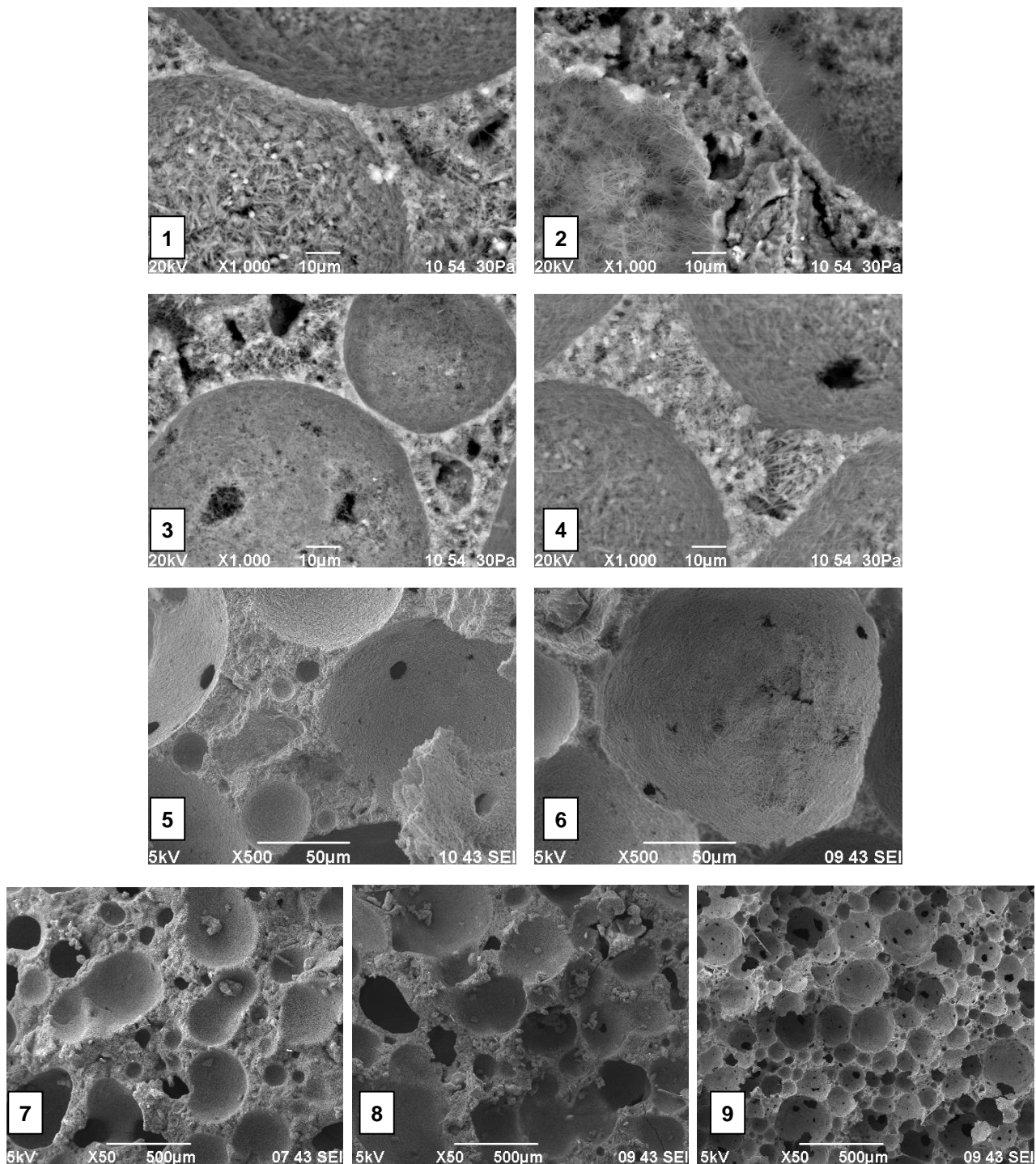


Рисунок 3.1 – Микроструктура магнизиальных композиций

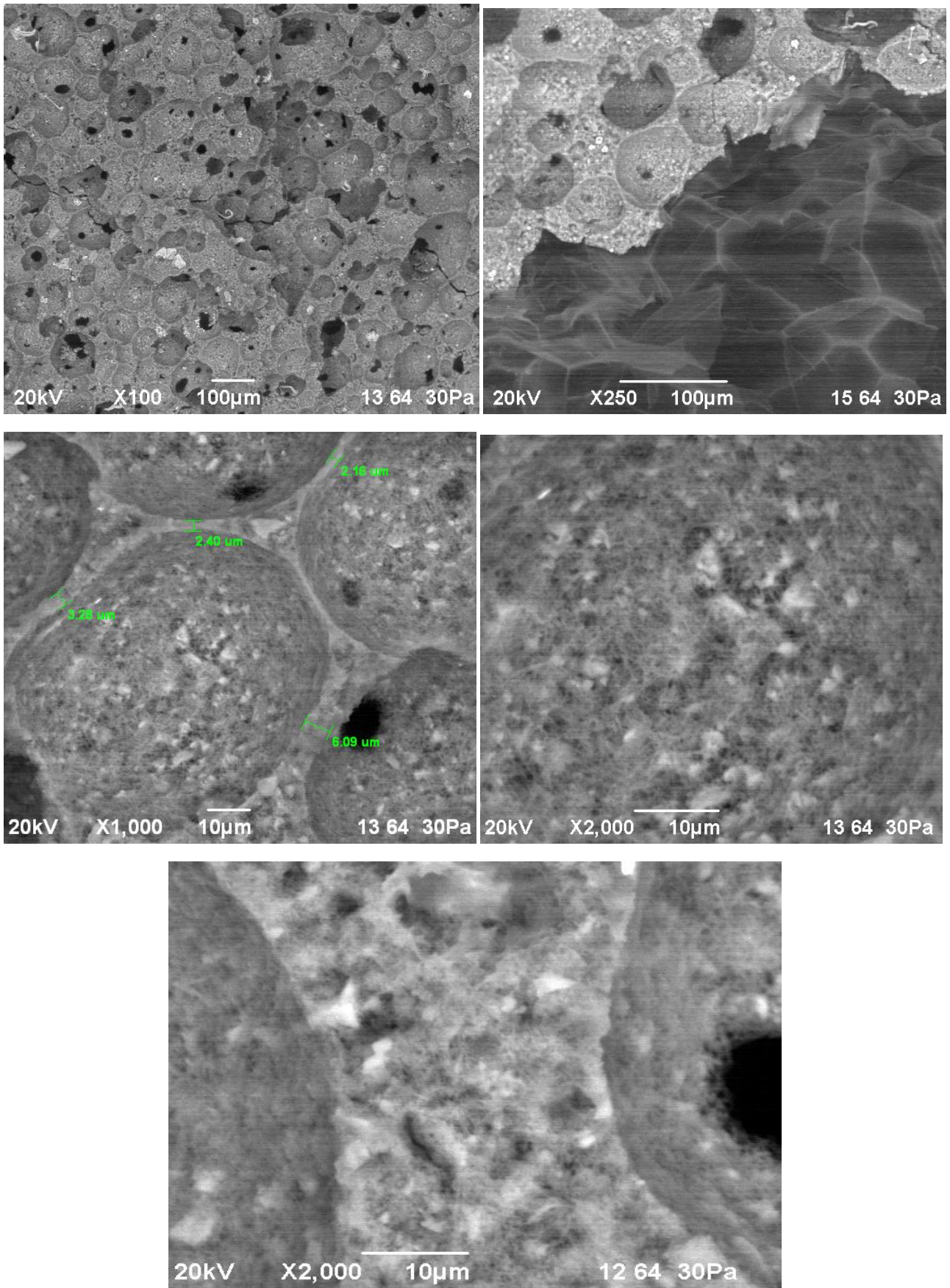
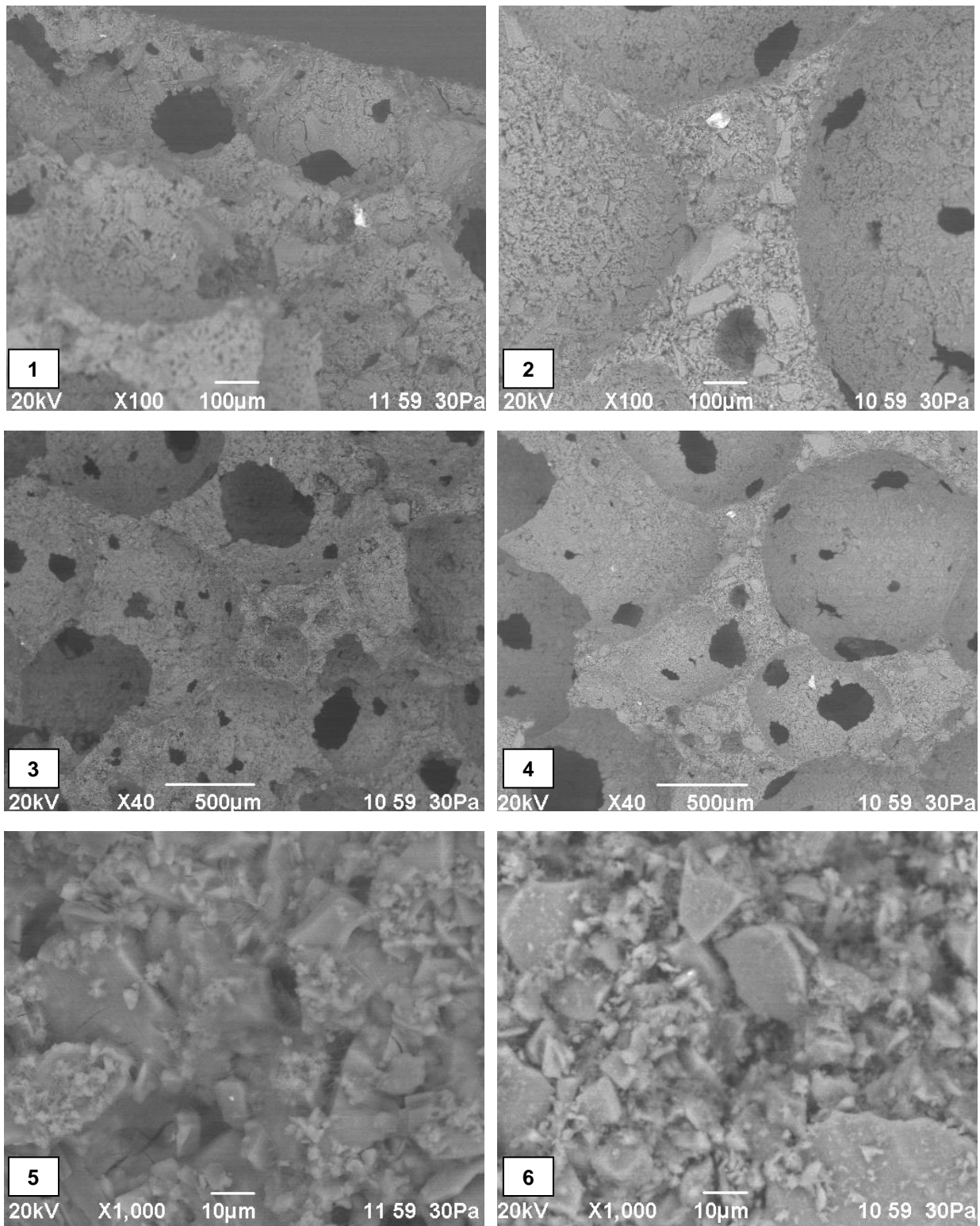
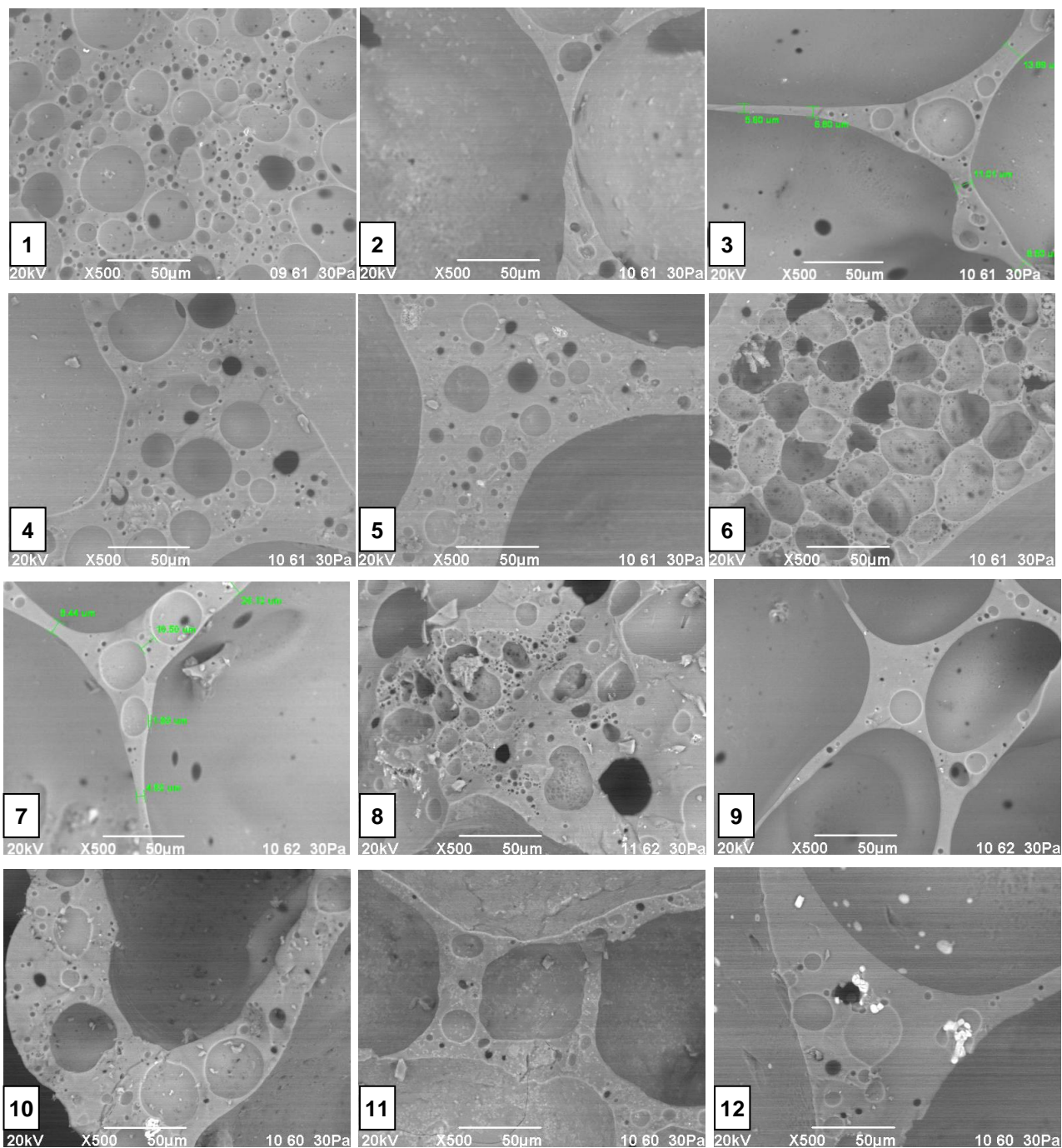


Рисунок 3.2 – Микроструктура магниального вариатропного бетона



- 1 – пенообразование; 2 – пенообразование + микросфера 10 %;
3 – пенообразование + газообразование;
4 – пенообразование + газообразование + микросфера 10 %;
5 – наполнитель – стеклобой (матрица);
6 – наполнитель – металлургический шлак (матрица)

Рисунок 3.3 – Микроструктура жидкостекольных композиций



- 1 – вода; 2 – вода + хлорид натрия 3 %; 3 – жидкое стекло 25 %;
4 – жидкое стекло 35 % (обжиг 5 мин); 5 – жидкое стекло 35 % (обжиг 25 мин);
6 – жидкое стекло 35 % + хлорид натрия 3 % (обжиг 25 мин);
7 – жидкое стекло 35 % + микросфера 5 % (обжиг 25 мин);
8 – жидкое стекло 35 % + микросфера 5 % + хлорид натрия 3 % (обжиг 25 мин);
9 – жидкое стекло 35 % + микросфера 5 % + бисер полистирола 5 %
(обжиг 25 мин);
10 – жидкое стекло 25 % + 20 % горючих сланцев;
11 – жидкое стекло 25 % + 20 % металлургических шлаков;
12 – жидкое стекло 25 % + 20 % отходов обогащения магнетитовых руд

Рисунок 3.4 – Микроструктура пеностекла на основе стеклобоя с добавками

Преимущество магнизиальных ячеистых композитов – повышенная прочность – достигается благодаря кристаллической основе затвердевшего камня, состоящего из крупноволокнистых гидроксихлоридов магния (рисунок 3.5).

Низкообжиговые щелочесиликатные композиции. Высокая пористость композиций достигается полимодальностью ячеек. Образование мелких пор, уменьшение размера крупных ячеек, увеличение толщины и поризация межпоровых перегородок – результат повышения содержания жидкого стекла, введения химических и минеральных добавок (рисунок 3.4).

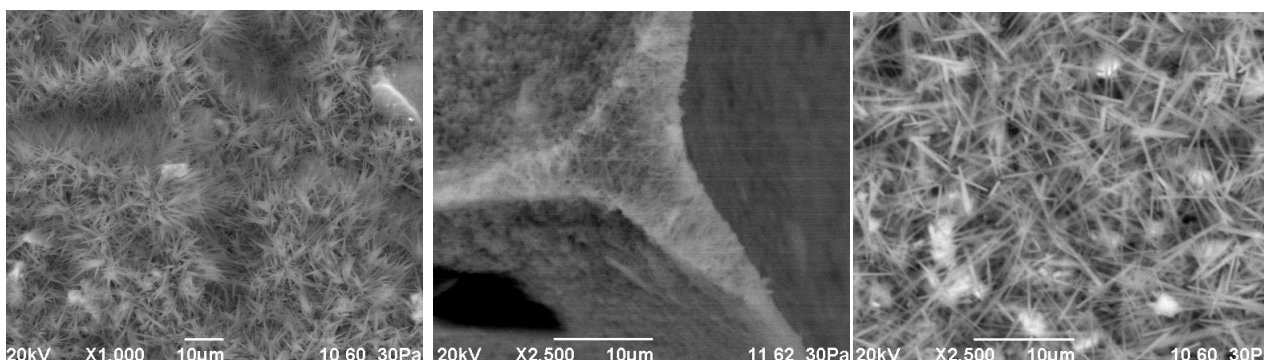


Рисунок 3.5 – Матрица магнизиальных композиций

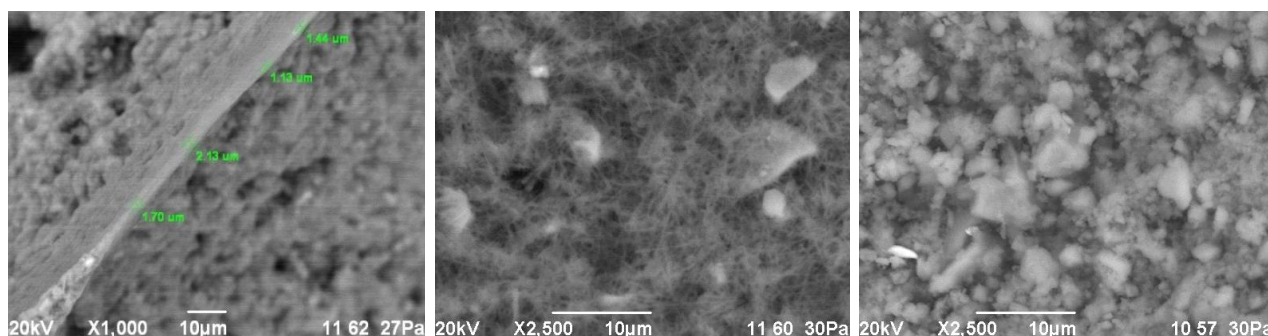


Рисунок 3.6 – Матрица жидкостекольных композиций

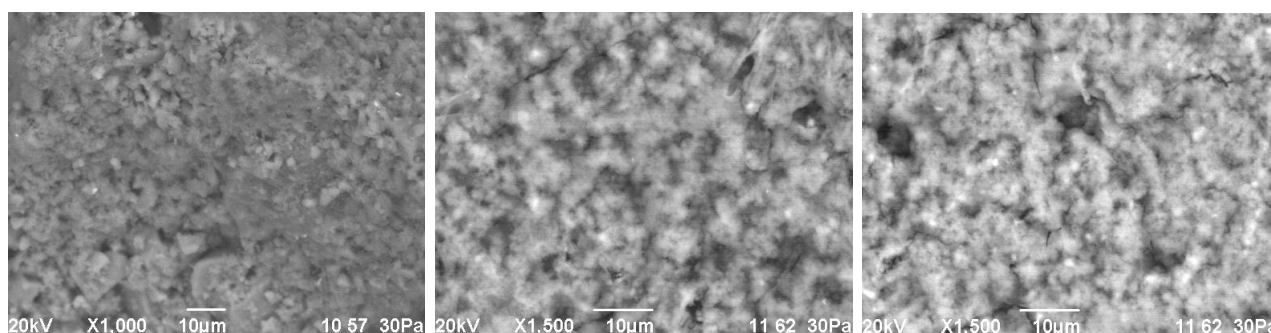


Рисунок 3.7 – Матрица цементных композиций

Выводы. Установлена зависимость структуры и свойств теплоизоляционных композиций от рецептуры, методов формирования и стабилизации пористости сырьевых масс. Подтверждена возможность регулирования процессов формирования высокопористых комбинированных структур.

4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Результаты исследований положены в основу проектирования технологических схем производства изделий из высокопористых композиций. Разработаны технологические схемы, выпущены опытные лабораторные партии материалов, выполнены технологические расчеты.

Магнезиальные композиции различных комбинированных структур опробованы в опытных лабораторных партиях (рисунки 4.1 и 4.2). Высокая пористость композиций достигнута комплексом технологических приемов: пенообразование и газообразование; введение пустотелого микронаполнителя (микросфера), волокон овечьей шерсти, гранул пенополистирола, щелочесиликатных гранул. Разработаны технологические схемы для двух групп стеновых изделий на основе смешанного магнезиального вяжущего. Формование пазогребневых плит осуществляют в кассетной металлопластиковой форме, обеспечивающей изделиям гладкую и ровную поверхность, четкие грани. Для формования стеновых блоков вариатропного строения использованы различные формовочные массы: наружный слой – пеномасса; центральный слой – пеномасса с гранулированным компонентом. Вариатропный ячеистый материал имеет плотность 340 кг/м^3 , прочность при сжатии 2,8 МПа, коэффициент теплопроводности $0,06 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$.

Жидкостекольные композиции рекомендованы для изделий различной конфигурации. Технологическая схема разработана для композиции из стеклобоя с добавкой микросферы (рисунок 4.3). Высокая пористость изделий достигнута сочетанием пенообразования и газообразования. Стеновые блоки формуют по резательной технологии. Пазогребневые плиты изготавливают в кассетах, скорлупы – в индивидуальных формах. Жидкостекольный пеногазобетон с пустотелым микронаполнителем имеет плотность 400 кг/м^3 , прочность при сжатии 1,6 МПа, коэффициент теплопроводности $0,09 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$, температуру применения 600 °C .

Низкообжиговые щелочесиликатные композиции рекомендованы для производства блоков по технологии пеностекла (рисунок 4.4); для получения гранулированного материала (рисунок 4.5). Сырьевая шихта содержит стеклобой, отходы обогащения скарново-магнетитовых руд. Поры формируются за счет жидкого стекла и химических превращений отходов обогащения руд.

Щелочесиликатные гранулы (коэффициент теплопроводности $0,04 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$, насыпная плотность $150 - 160 \text{ кг/м}^3$) использованы для опытной партии магнезиальной композиции.

Выводы. Опытные лабораторные испытания, технологическое проектирование подтвердили техническую возможность и целесообразность высокопористых комбинированных композиций.

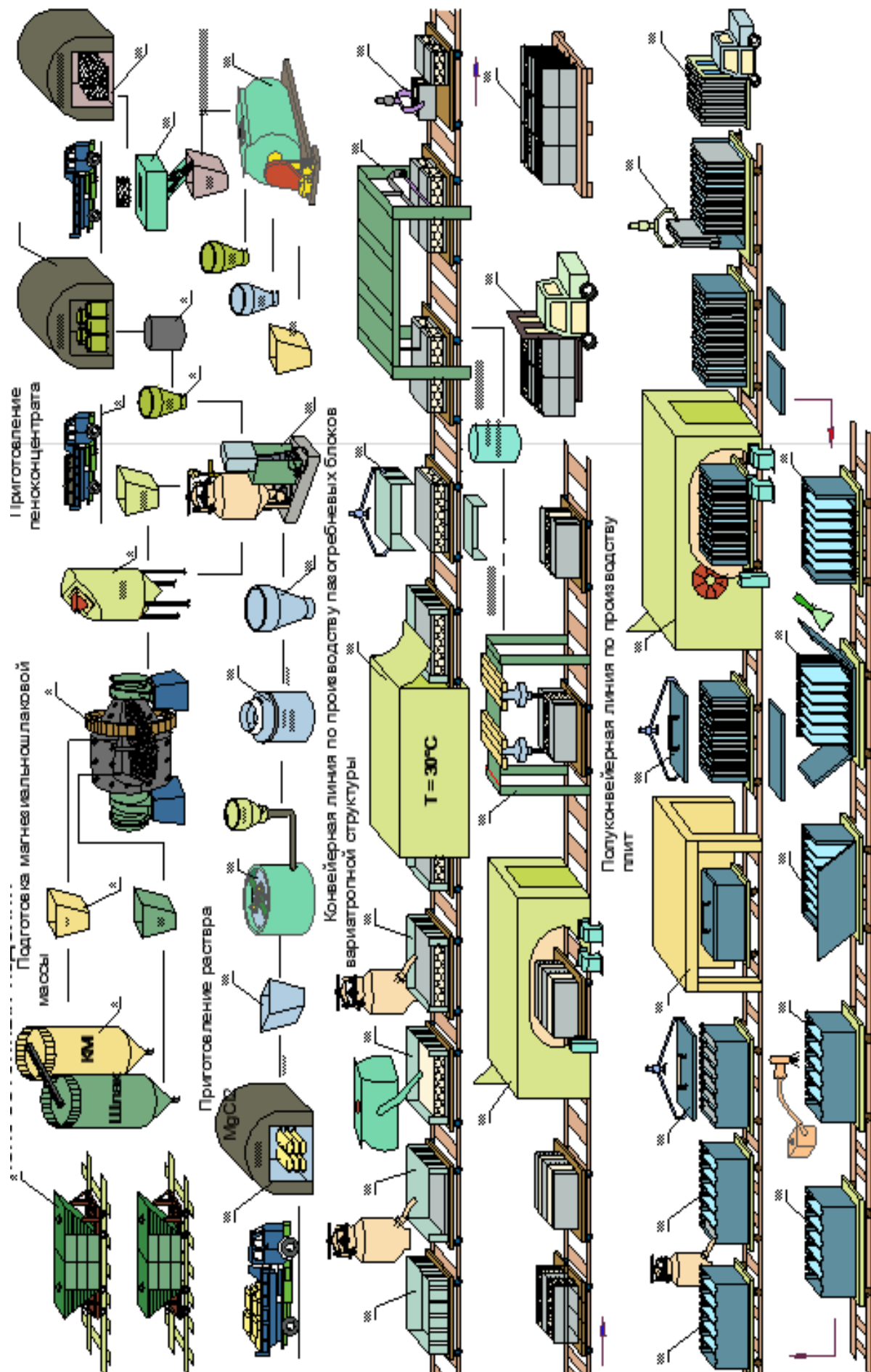


Рисунок 4.1 – Схема изготовления изделий из магнезиального пенобетона

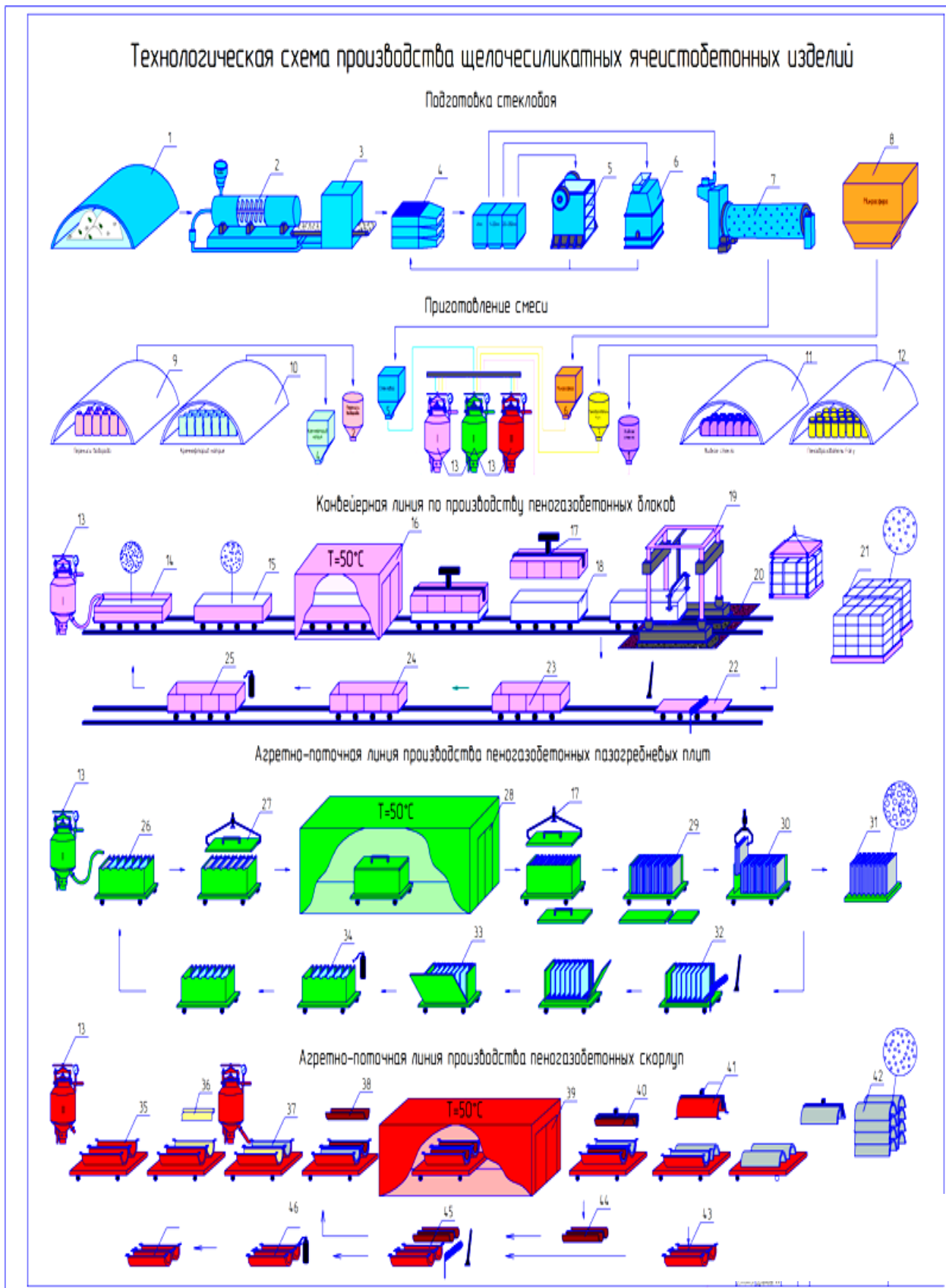


Рисунок 4.3 – Технологическая схема изготовления изделий из щелочесиликатных ячеистых бетонов

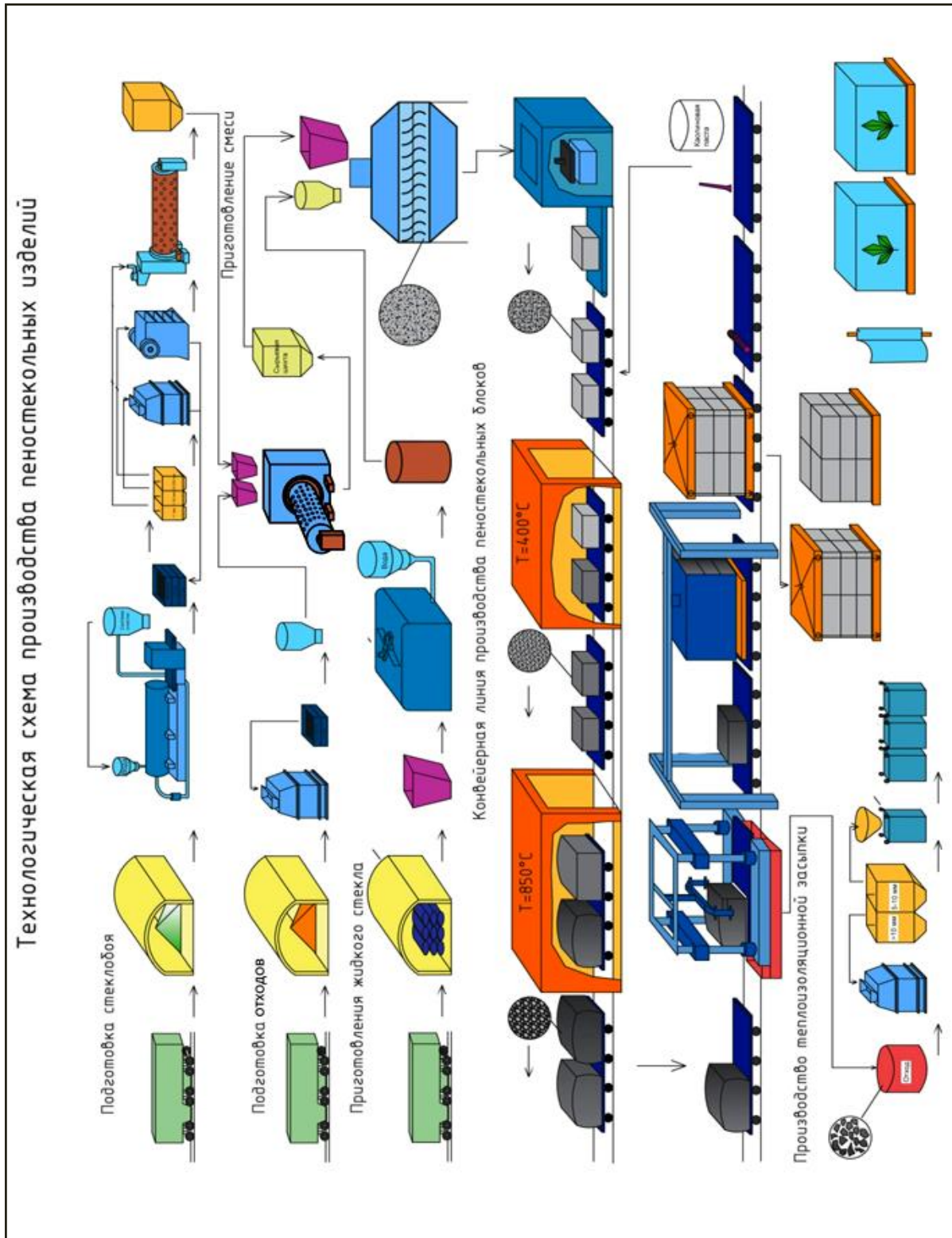


Рисунок 4.4 – Технологическая схема производства изделий из пеностекла

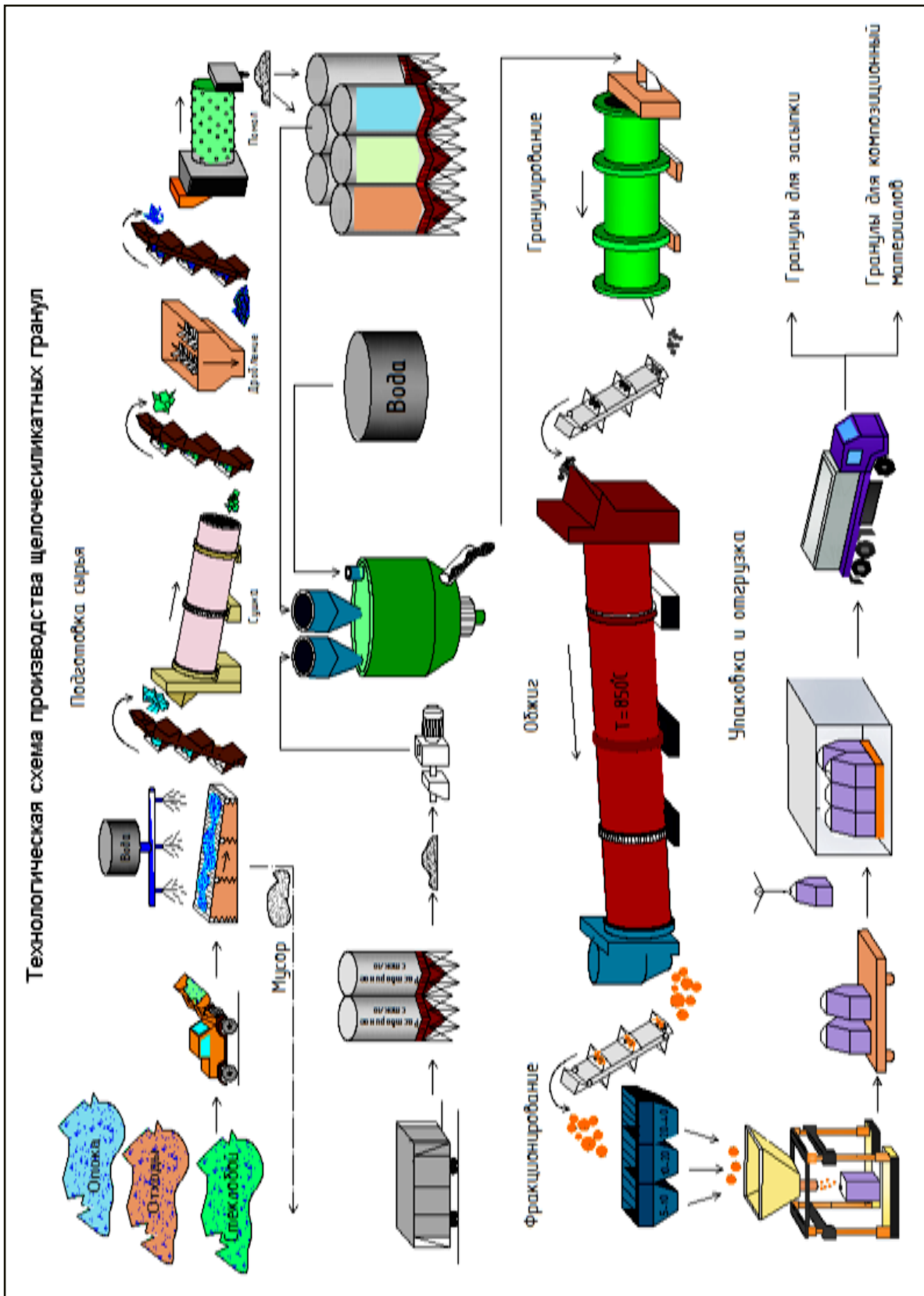


Рисунок 4.5 – Технологическая схема производства щелочесиликатных гранул

5 РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПОВ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ ПОРИЗОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Объект исследования – разработанные материалы, характеризующиеся технологичностью и наибольшими теплоизоляционными свойствами: магнезиальные композиции; низкообжиговые щелочесиликатные гранулы.

Разработаны и реализованы в исследованиях следующие *принципы* создания высокопористых комбинированных структур [7, 22, 38].

Принцип 1 – целенаправленный выбор сырьевых материалов, которые обеспечивают формирование пор; упрочнение каркаса пористого материала. Вязко-пластичные свойства магнезиальной и жидкостекольной матриц способствуют формированию высокопористого строения. Высокая химическая активность каустического магнезита и жидкого стекла обеспечивают образование гидратов, которые упрочняют структуру поризованного камня.

Принцип 2 – рациональное использование техногенных материалов, которые являются носителями пор или способствуют формированию пористой структуры. Техногенные материалы, содержащие газообразующие минералы, обеспечивают поризацию стекломассы. Зольная микросфера, некондиционные волокна растительного и животного происхождения, регенерированный пенополистирол характеризуются пористым строением.

Принцип 3 – комплексная поризация структуры материалов, предусматривающая сочетание различных механизмов формирования пор. Поэтапная реализация технологических приемов обеспечит благоприятные условия для последующего механизма поризации. Пенообразование и газообразование в магнезиальных и жидкостекольных композициях. Газообразование и удаление порообразователя в щелочесиликатных гранулах.

Принцип 4 – создание комбинированных материалов «структура в структуре». Для создания высокопористой комбинированной структуры целесообразны композиционные материалы. Пористость композиционных материалов определяют структуры разных уровней: матрица, содержащая полимодальные ячейки, объединяет пустотелые или ячеистые зерна различных фракций. Тонкие волокна, расположенные между ячейками и зёрнами, укрепляют структуру. Вариатропные материалы – разновидность комбинированных структур.

Принцип 5 – первичный контакт компонентов формовочной массы. Процессы поризации многокомпонентных смесей проявляют высокую чувствительность к технологическим приемам приготовления формовочной массы. Порядок смешивания принимают с учетом химической активности компонентов, последовательности реализации способов поризации, адгезии наполнителей. Разработаны способы приготовления формовочных масс, которые предусматривают первичный контакт компонентов, формирующих устойчивость матрицы композиционных материалов.

Принцип 6 – стимулирование поризации. Многокомпонентный состав формовочных смесей зачастую способствует замедлению химических реакций, препятствует своевременному протеканию процессов поризации. Стимулирова-

нию процессов поризации способствуют технологические приемы: повышение дисперсности порошкообразных компонентов; регулирование рН среды; подогрев отдельных компонентов смеси; изменение концентрации растворов; рациональный порядок смешивания компонентов; оптимизация реологических свойств формовочной смеси; интенсификация перемешивания формовочной массы.

Принцип 7 – стабилизация высокопористого строения. Высокопористая структура композиций характеризуется уменьшением доли матрицы; тонкими перегородками между ячейками; уменьшением площади контактов между наполнителями. Это определяет неустойчивость пористой структуры, способствует деструктивным явлениям. Для стабилизации высокопористого строения необходимо обеспечить баланс скоростей двух процессов: поризации и структурообразования массы. Оптимальные условия: медленный рост вязкости массы в начале поризации и интенсивное структурообразование при завершении процесса. Характер технологических приемов для стабилизации высокопористого строения индивидуален. Например, для поризованных магнезиальных композиций целесообразна интенсификация гидратации за счет механической активации смешанного вяжущего, оптимизации условий приготовления формовочной массы, введения химической добавки. Стабилизация высокопористого строения низкообжиговых щелочесиликатных композиций обеспечивается присутствием в сырьевой смеси зольной микросферы, регулированием соотношения компонентов «жидкое стекло: наполнитель», режимом обжига и охлаждения.

Технико-экономические расчеты выполнены для композиций, отличающихся сырьевыми смесями, технологией производства, назначением, формой и структурой изделий [98 – 100].

Магнезиальные композиции. Определены затраты на производство ячеистых бетонов разработанных составов (магнезиальные композиции) и контрольного состава (газосиликат по существующей технологии). Затраты на выпуск изделий из ячеистых бетонов отличаются по статье «Материальные затраты», которая включает затраты на сырьевые материалы, электроэнергию и топливо (тепловая энергия) на технологические цели (таблицы 5.1 и 5.2). Экономия материальных затрат при изготовлении изделий из разработанных композиций составит 1501,12 тенге/м³ (композиция I) и 5807,67 тенге/м³ (композиция II).

Экономический эффект, выраженный как сумма экономии затрат, достигается за счет экономии энергоресурсов. Существующая технология газосиликата предусматривает тепловую обработку изделий в автоклаве (температура 180 °С, давление пара 0,8 МПа, продолжительность 10 ч). Для тепловой обработки изделий необходимо специальное оборудование: автоклав, паровой аккумулятор, паровой генератор. Паровой генератор с производительностью 0,3 – 0,5 т/ч потребляет газообразное топливо 32,1 м³/ч или дизельное топливо 30 кг/ч. По теплотехническим расчетам расход топлива (газ) на тепловую обработку изделий в автоклаве составит 224,7 м³/м³.

Таблица 5.1 – Материальные затраты на производство изделий из магниезиальных композиций

Показатели	Цена за единицу тенге	Композиция I		Композиция II	
		расход	сумма затрат, тенге	расход	сумма затрат, тенге
Сырьевые компоненты, на 1 м ³ :					
– магнезит каустический, кг	65,0	140	9100	95	6175
– техногенный наполнитель: отходы обогащения руд, кг	1,3	45	58,5	41	53,3
– техногенный наполнитель: микросфера, кг	30,0	18	540	15	450
– соль хлорида магния, кг	11,0	193,5	2128,5	135,5	1490,5
– вода техническая, л	0,15	164	24,6	115	17,25
– пеноконцентрат «Унипор», л	310,0	2,5	775	1,3	403
– перекись водорода 40%, л	150,0	2,5	375	1,1	165
– гранулы пенополистирола, л	6,0	–	–	10,5	63
– шерсть овечья (отход), кг	20,0	6,1	122	–	–
Итого			13123,6		8817,05
Электроэнергия на технологические цели, кВт·ч	19,41	10	194,1	10	194,1
Электроэнергия на сушку при температуре 50 °С, кВт·ч	19,41	27,5	533,78	27,5	533,78
Тепловая энергия на технологические цели, кВт·ч	–	–	–	–	–
Всего			13851,48		9544,93

Таблица 5.2 – Материальные затраты на производство изделий из газосиликата

Показатели	Цена за единицу тенге	Расход	Сумма затрат, тенге
Сырьевые компоненты, на 1 м ³ :			
– известь негашеная 1 или 2 сорт, кг	32,2	80	2576
– портландцемент М400, кг	19,75	80	1580
– молотый песок, кг	1,5	250	375
– гипс, кг	20,0	6,0	120
– алюминиевая пудра, кг	1900	1,8	3420
– вода, л (подогрев до температуры 50 °С)	0,15	195	29,25
– сульфол, кг	1200	0,2	240
Итого			8340,25
Электроэнергия на технологические цели, кВт·ч	19,41	65,0	1261,65
Пар на технологические цели, кг		296,4	
– вода оборотная, м ³	150,0	0,445	66,75
– электрическая энергия, кВт·ч	19,41	15,0	291,15
– газ природный, м ³	24,0	224,7	5392,8
Всего			15352,60

Экономический эффект на стадии строительства может быть получен за счет экономии материалов в физических объемах. Коэффициент теплопроводности разработанных композиций ниже аналогичного показателя газосиликата в 1,125 и 1,5 раза (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Сравнительная характеристика поризованных материалов

Характеристики материалов	Газосиликат	Магнезиальные композиции	
		I	II
Плотность, кг/м ³	450	400	300
Прочность при сжатии, МПа, в возрасте 28 сут	2,0	4,2	2,7
Коэффициент теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,09	0,08	0,06

Следовательно, стена из композиции I толщиной 10 см равноценна стене из газосиликата толщиной 11,25 см. Стена из композиции II толщиной 10 см равноценна стене из газосиликата толщиной 15,0 см. В соответствии с нормативами СНиП 23 – 02 – 2003 термическое сопротивление стен жилых домов составляет 3,279 (м²·°С)/Вт. Толщина теплоизоляционного слоя стенового ограждения из композиции I составит 26,2 см; из композиции II – 19,7 см; из газосиликата – 29,5 см. Следовательно, высокие теплозащитные свойства композиций обеспечат экономический эффект за счет снижения расхода материалов (таблица 5.4). Использование разработанных материалов для теплоизоляции позволит добиться экономии: 1688,79 тенге/м³ для композиции I; 8957,5 тенге/м³ для композиции II.

Таблица 5.4 – Затраты на изготовление 1м³ поризованного материала, тенге

Показатели	Газосиликат	Композиции	
		I	II
Материальные затраты	15352,60	13851,48	9544,93
Материальные затраты с учетом соотношения коэффициентов теплопроводности	15352,60	13663,81	6395,10

Низкообжиговые щелочесиликатные гранулы. При различии состава сырьевых материалов сопоставлены только материальные затраты производства пористых заполнителей (таблицы 5.5 и 5.6). Для сравнения принят состав сырьевой смеси на основе стеклобоя, обеспечивающий получение гранулированного пеностекла с насыпной плотностью 200 кг/м³. Щелочесиликатные гранулы получают с использованием отходов добычи (вскрышная опока) и обогащения скарново-магнетитовых руд. Это дает экономию затрат 1647,93 тенге/м³, в том числе по сырьевой массе 1595,13 тенге, экономия по топливу 52,8 тенге.

Таблица 5.5 – Материальные затраты на производство щелочесиликатных гранул

Показатели	Цена за единицу тенге	Разработанный состав		Контрольный состав	
		расход	сумма затрат, тенге	расход	сумма затрат, тенге
Сырьевые компоненты, на 1 м ³ (насыпная плотность 200 кг/м ³):					
– бой стекла, кг	6,6	115,0	759,0	192,0	1267,2
– отходы обогащения скарново-магнетитовых руд, кг	0,77	46,0	35,42	–	–
– вскрышная порода (опока), кг	2,2	29,9	65,78	–	–
– сухой концентрат жидкого стекла, кг	148,5	18,4	2732,4	26,4	3920,4
– вода, л	0,15	20,7	3,11	21,6	3,24
Итого			3595,71		5190,84
Расход энергоресурсов для обжига 1 м ³					
– газ природный	24,0	32,4	777,6	34,6	830,4
Всего			4373,31		6021,24

Аналогичное сравнение материальных затрат выполнено для получения керамзита (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Материальные затраты на производство пористых заполнителей

Показатели	Цена за единицу тенге	Разработанный состав (насыпная плотность 200 кг/м ³)		Керамзит (насыпная плотность 400 кг/м ³)	
		расход	сумма затрат, тенге	расход	сумма затрат, тенге
Сырьевые компоненты, на 1 м ³					
– глина керамзитовая, кг	3,85	–	–	365,50	1407,18
– бой стекла, кг	6,60	115,0	759,00	–	–
– отходы обогащения скарново-магнетитовых руд, кг	0,77	46,0	35,42	–	–
– вскрышная порода (опоковая), кг	2,20	29,90	65,78	–	–
– сухой концентрат жидкого стекла, кг	148,50	18,40	2732,40	–	–
– вода, л	0,15	20,70	3,11	64,50	9,68
Итого			3595,71		1416,86
Расход энергоресурсов для обжига 1 м ³ :					
– газ природный	24,00	32,40	777,60	76,80	1843,20
Всего			4373,31		3260,06

Материальные затраты на производство керамзита на 1113,25 тенге ниже, чем на изготовление щелочесиликатных гранул.

Сравниваемые пористые материалы имеют разные показатели по плотности и теплопроводности (таблица 5.7). Экономический эффект может быть получен при использовании щелочесиликатных гранул за счет высоких теплотехнических свойств нового материала (таблица 5.8).

Таблица 5.7 – Сравнительная характеристика гранулированных материалов

Характеристики материалов	Керамзит	Щелочесиликатные гранулы	
		разработанный состав	контрольный состав
Насыпная плотность, кг/м ³	400	200	200
Коэффициент теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,11	0,06	0,07

Таблица 5.8 – Затраты на изготовление 1м³ гранулированного материала, тенге

Показатели	Керамзит	Разработанный состав	Щелочесиликатные гранулы	
			разработанный состав	контрольный состав
Материальные затраты	3260,06	4373,31	4373,31	9544,93
Материальные затраты с учетом соотношения коэффициентов теплопроводности	3260,06	2387,83	3747,93	6021,24

Следовательно, слой разработанных щелочесиликатных гранул толщиной 10 см соответствует слою контрольного состава толщиной 11,67 см, слою керамзита толщиной 18,33 см. В соответствии с нормативами СНиП 23 – 02 – 2003 термическое сопротивление стен жилых домов составляет 3,279 (м²·°С)/Вт. Толщина теплоизоляционного слоя стенового ограждения из щелочесиликатных гранул составит 19,7 см; контрольного состава – 23,0 см; керамзита – 36,1 см. При использовании разработанных щелочесиликатных гранул в качестве утеплителя достигается экономия материальных затрат 2273,28 тенге/м³. Экономический эффект за счет улучшения теплотехнических характеристик щелочесиликатных гранул. С учетом соотношения коэффициентов теплопроводности, затраты при сопоставимых теплотехнических характеристиках строительных материалов с использованием щелочесиликатных гранул на 25 – 27 % ниже, чем для керамзита.

Выводы. Техничко-экономические расчеты свидетельствуют о возможности и целесообразности развития технологии бесцементных композиционных поризованных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны теплоизоляционные магнезиальные, жидкостекольные и низкообжиговые щелочесиликатные композиции с техногенным наполнителем.

Эффективность теплозащитных свойств материалов обеспечивается созданием высокопористой комбинированной структуры за счет оптимизации рецептуры формовочных масс, рационального сочетания различных технологических приемов поризации.

Обоснован выбор сырьевых материалов для эффективной теплоизоляции. Предпочтительность композиций из каустического магнезита и жидкого стекла predetermined высокой реакционной способностью и активизирующим магнезиально-хлоридным и щелочным воздействием на техногенные наполнители.

Отмечена многофункциональность жидкого стекла в составе композиций: активизация участия наполнителей в процессах структурообразования; вспучивание с образованием тонкостенных ячеек при различных температурах; влияние на реологические свойства формовочных смесей и стекольных шихт.

Предложены составы магнезиальных и жидкостекольных формовочных масс, обеспечивающие высокую пористость структуры композиций (не менее 70 %). Определено, что выраженная химическая активность и плотность растворов $MgCl_2$, $Na_2O(SiO_2)_n$ требуют применения порообразователей с высокой вспенивающей способностью и устойчивостью в среде затворителя. Установлено, в магнезиальных и жидкостекольных композициях возможна реализация различных способов формирования пористой структуры: пенообразование, газообразование, введение пустотелого микронаполнителя, поризованных гранул и волокнистых частиц растительного и животного происхождения.

Сравнительный анализ структур, образованных различными способами, свидетельствует о высокой пористости композиций с использованием пенообразователя, гранул пенополистирола. Показана целесообразность получения пористых композиций на основе смешанных магнезиальных вяжущих с добавлением отходов обогащения скарново-магнетитовых руд (до 30 %), строительного гипса (до 40 %). Выявлено, что магнезиальные композиции отличаются повышенной технологичностью, обеспечивают наибольшую прочность пористых материалов.

Установлена возможность создания высокой полимодальной пористости низкообжиговых щелочесиликатных композиций посредством изменения рецептуры сырьевой смеси. Предложены составы стекольных шихт с минеральными наполнителями, в которых происходят фазовые превращения при пиропластическом размягчения стекломассы (температура не более 850⁰С).

Доказано, что полиминеральный состав техногенных наполнителей позволяет регулировать технологические свойства сырьевых масс при различных видах обработки. Техногенные добавки, содержащие газообразующие компоненты, обеспечивают образование дополнительных пор в стекломассе. Оптимальное количество наполнителей 10 – 30 %. Установлена возможность повышения пористости путем механической активации сырьевой массы. В присутствии микросферы (до 20 %) формируется зернисто-ячеистая структура. Щелочесиликатные ма-

териалы характеризуются плотностью 150 – 300 кг/м³, коэффициентом теплопроводности 0,04 – 0,09 Вт/(м·°С).

Показаны преимущества сочетания различных механизмов образования ячеистой структуры (пенообразование, газообразование). Многокомпонентный состав магнезиальных и щелочесиликатных композиций обеспечивает возможности для совмещения различных способов создания пористого строения.

Определены условия формирования комбинированных структур за счет сочетания ячеистой, зернистой и волокнистой пористости. Комбинированные структуры различного состава на основе техногенных наполнителей характеризуются пористостью 75 – 90 %, плотностью 150 – 400 кг/м³, коэффициентом теплопроводности 0,04 – 0,08 Вт/(м·°С).

Разработан рациональный способ формирования вариатропного строения магнезиальных композиций, предусматривающий последовательную укладку масс с различной пористостью. Композиции имеют плотность 300 – 450 кг/м³ и коэффициент теплопроводности 0,055 – 0,060 Вт/(м·°С).

Сравнительный анализ характеристик композиций выявил закономерности влияния рецептуры сырьевой массы и параметров технологической обработки на формирование пористости теплоизоляционных материалов. Отмечены преимущества магнезиальных композиций комбинированной ячеисто-зернистой структуры, которая характеризуется высокими теплозащитными свойствами: коэффициент теплопроводности 0,05 – 0,08 Вт/(м·°С).

Разработаны технологические схемы производства теплоизоляционных изделий из поризованных магнезиальных, жидкостекольных и щелочесиликатных композиций плотностью 200 – 500 кг/м³ и коэффициентом теплопроводности 0,05 – 0,08 Вт/(м·°С).

Разработаны принципы создания высокопористых комбинированных структур, свидетельствующие о возможностях дальнейшего развития технологии.

Экономическая эффективность технологии магнезиальных и щелочесиликатных композиций подтверждена расчетами. Экономия материальных затрат при производстве магнезиальных изделий различной структуры составит 1501,12 и 5807,67 тенге/м³. Использование различных магнезиальных композиций для теплоизоляции обеспечит экономию 1688,79 и 8957,50 тенге/м³.

Применение щелочесиликатных гранул обеспечит экономию 2273,28 тенге/м³ за счет улучшения теплотехнических характеристик нового утеплителя.

Научная новизна результатов исследований заключается в разработке принципов и методов создания высокой пористости магнезиальных и щелочесиликатных композиций на основе целенаправленного выбора сырьевых материалов, оптимизации рецептуры и приготовления формовочных масс, сочетания способов поризации, использования волокнистых и зернистых наполнителей.

Результаты научных исследований, технологические решения, экономические расчеты свидетельствуют о технической возможности, экологической целесообразности и экономической эффективности высокопористых композиций.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Государственная программа индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015 – 2019 годы, утвержденная Указом Президента Республики Казахстан от 01 августа 2014. № 874.

2 Идрисов М.М. Программа индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015 – 2019 годы // Экономика, предпринимательство и право. – 2015. – Том 5. – № 4. – С. 253 – 272.

3 Вернеке Д. Энергоэффективное строительство – это мировая тенденция // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 10. – С. 41 – 42.

4 Mugahed Y.H., Farzadnia A.N., Ali A.A. Properties and applications of foamed concrete // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 30. – P. 990 – 1005.

5 Мирюк О.А. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов: учебн. пособие. – Рудный: РИИ, 2011. – 258 с.

6 Франивский А., Дугчак А. Ячеистый бетон в строительстве // Строительство и реконструкция. – 2001. – № 12. – С. 11–15.

7 Ахметов Д.А., Ахметов А.Р., Бисенов К.А. Ячеистые бетоны (газобетон и пенобетон). – Алматы: Ғылым, 2008. – 384 с.

8 Баженов Ю.М. Новому веку – новые бетоны // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2000. – № 2. – С. 10 – 11.

9 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д.: Феникс, 2007. – 368 с.

10 Зырянова В.Н., Бердов Г.И., Верещагин В.И. Физико-химические процессы и технология получения композиционных магниевых вяжущих материалов с использованием магниесиликатных наполнителей // Техника и технология силикатов. – 2010. – № 1. – С. 15 – 23.

11 Сизиков А.М., Шаповалова Е.В. Пути повышения качества магниевых бетонов. – Омск: СибАДИ, 2009. – 92 с.

12 Лыткина Е.В. Ксилолитовые и костролитовые строительные материалы с использованием композиционного магниевых вяжущего, содержащего диабаз // Известия вузов. Строительство. – 2010. – № 9. – С. 26 – 29.

13 Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И., Семушин В.В. Продукты гидратации магниевых цемента, модифицированного добавкой аморфного кремнезема // Техника и технология силикатов. – 2015. – № 1. – С. 6 – 11.

14 Xu B., Ma H., Hu C. Influence of curing regimes on mechanical properties of magnesium oxychloride cement-based composites // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 102. – P. 613 – 619.

15 Zhou X., Li Z. Light-weight wood– magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion // Construction and Building Materials. – 2012. – № 27– P. 382 – 389.

16 Liu Z., Wang S., Huang J., Wei Z. Experimental investigation on the properties and microstructure of magnesium oxychloride cement prepared with caustic magnesite and dolomite // Construction and Building Materials. – 2015.– Vol. 85. – P. 247 – 255.

17 Сулейманова Л.А., Хархардин А.Н. Распределение частиц композиционного вяжущего в ячеистобетонной смеси // Известия ВУЗов. Строительство. – 2013. – № 2. – С. 10 –13.

18 Зимич В.В., Крамар Л. Я., Трофимов Б. Я. Влияние различных видов затворителей на гигроскопичность магнезиального камня // Вестник ЮУрГУ: Серия «Строительство и архитектура». 2008. – Вып. 6. – №12 (112). – С. 3 – 15.

19 Плеханова Т.А., Яковлев Г.И. Магнезиального вяжущее, модифицированное сульфатными добавками // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 34. – С. 34 – 35.

20 Сидоров В.И. Химические основы технологии производства плиточных материалов с использованием каустического магнезита // Технологии бетонов. – 2008. – № 2. – С. 14.

21 Борисов А.Ф., Буньков М.М., Войтович В.А. Магнезиальные цементы и бетоны // Бетон и железобетон. – 1995. – № 5. – С. 10 – 12.

22 Мирюк О.А., Ахметов И.С. Вяжущие вещества из техногенного сырья. – Рудный: РИИ, 2002. – 250 с.

23 Верещагин В.И., Кашук И.В. Водостойкие комбинированные магнийсодержащие вяжущие с использованием железосодержащих диоксидов пород // Известия ВУЗов. Строительство. – 1998. – № 6. – С. 54 – 58.

24 Марактаев К.М. Перспектива производства магнезиальных вяжущих // Строительные материалы XXI века. – 2009. – № 5. – С. 16.

25 Килессо, С.И. Иванова А.В. Пеномагнезит, его свойства и технология производства. – М.: Издательство министерства коммунального хозяйства РСФСР, 1947. – 30 с.

26 Яковлев Г.И., Плеханова Т. А., Лопаткин И. Г. Магнезиальное вяжущее, модифицированное ангидритом // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 3. – С. 34–35.

27 Федоров Н.Ф. , Андреев М. А. Обжиговый магнезиальнохлоридный цемент // Цемент и его применение 2006. – № 3. – С. 76 – 78.

28 Крамар Л.Я., Нуждин С.В., Трофимов Б.Я. Исследование причин деформаций изделий из магнезиального вяжущего // Вестник УГТУ– УПИ. – Екатеринбург. – 2006. – С. 117 – 119.

29 Крамар Л.Я. Черных Т. Н., Трофимов Б. Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего // Цемент и его применение.– 2006. – № 9.– С. 58 – 61.

30 Дьяков К.В. Особенности технологии приготовления магнезиального базальтофибробетона // Бетон и железобетон. – 2007. – № 3. – С. 18.

31 Крамар Л.Я. Влияние примесей на особенности обжига высокомагнезиальных пород с целью получения строительного магнезиального вяжущего // Цемент и его применение. – 2007. – № 3 – 4. – С. 86 – 89.

32 Сутула И.Г., Гущина Е.Н., Маноха А.М. Изучение свойств смешанных магниезальных вяжущих на основе брусита // Ползуновский вестник. – 2008. – № 2. – С. 217 – 219.

33 Зимич В. В., Крамар Л. Я., Трофимов Б. Я., Черных Т. Н. Снижение гигроскопичности и повышение водостойкости хлормagneзиального камня путем введения трехвалентного железа // Строительные материалы. – 2009. – № 5. – С. 58 – 65.

34 Зырянова В.Н., Бердов Г.И., Верещагин В.И. Магнезиальное вяжущее из шламов магниихлоридных рассолов // Известия вузов. Строительство. 2009. – № 8. – С. 21– 25.

35 Марактаев К. М., Марактаева Д. К. Магнезиально-карбонатное вяжущее для доступного малоэтажного жилья // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2009. – № 5. – С. 16 –17.

36 Зырянова В.Н., Лыткина Е.В., Бердов Г.И. Влияние минеральных наполнителей на свойства магниезальных вяжущих // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 11. – № 2. – С. 65 – 72.

37 Зырянова В. Н., Лыткина Е. В., Бердов Г. И. Влияние состава затворителя на свойства композиционных магниезальных вяжущих веществ // Известия вузов. Строительство. – 2010. – № 8. – С. 53 – 58.

38 Мирюк О.А. Смешанные магниезальные вяжущие. LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2014. – 128 с.

39 Лыткина Е. В. Ксилолитовые и костролитовые строительные материалы с использованием композиционного магниезального вяжущего, содержащего диабаз // Известия вузов. Строительство.–2010. – № 9. – С. 26 – 29.

40 Орлов А.А., Черных Т.Н., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. Энергосбережение при получении магниезального вяжущего строительного назначения // Строительные материалы. – 2011. – № 8. – С. 47 – 50.

41 Miryuk O. A. Magnesium composites of porous combined structure // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. –Vol. 12. –No. 24. – P. 7302 – 7310.

42 Мирюк О.А. Твердение гипсомagneзиальных композиций // Вестник КазГАСА. – 2009. – № 2. – С. 140 – 146.

43 Мирюк О.А. Фазовые превращения при твердении магниезального вяжущего // Вестник Национальной инженерной академии РК. – 2009.– № 4. – С. 128 – 132.

44 Арбенев А.С. Влияние электромагнитного поля на прочность бетона // Технологии бетонов. – 2006. – № 6. – С. 64 – 69.

45 Помазкин В.А., Макаева Л.А. Возможности магнитной активации воды затворения бетонных смесей // Технологии бетонов. – 2009. – № 2. – С. 58 – 63.

46 Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. – Рига: Зинанте, 1972. – 310 с.

47 Горбачева М.И., Игнатов В.И., Рябов Г.Г. Композиционное водостойкое вяжущее на основе полуводного гипса // Строительные материалы. – 1987. – № 5. – С. 26 – 27.

48 Мирюк О.А. Особенности приготовления пеномасс для бесцементного ячеистого бетона // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18. – № 3. – С. 12 – 17.

49 Чернов А.Н., Аминев Г. Автофреттаж в технологии газобетона // Строительные материалы. 2003 . – № 11. – С. 22 – 23.

50 Чернов А.Н. Вариатропность .– М.: Стройиздат, 1992.– 95 с.

51 Чернов А.Н. Ячеистый бетон переменной плотности. – М.: Стройиздат, 1972. – 115 с.

52 Чернов А.Н. О коэффициенте качества ячеистого бетона // Строительные материалы. – 2005. – № 12. – С. 48 – 49.

53 Королев А. С. Волошин Е. А., Трофимов Б. Я. Повышение прочностных и теплоизоляционных свойств ячеистого бетона путем направленного формирования вариатропной структуры // Строительные материалы. – 2005. – № 5. – С. 8 –10.

54 Малявский Н.И. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства // Российский химический журнал. – 2003. – XLVIII. – № 4. – С. 39 – 45.

55 Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. – Харьков: Вища школа, 1975. – 140 с.

56 Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

57 Сычев М.М. Неорганические клеи. – Л.: Химия, 1977. – 216 с.

58 Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Румына Г.В., Герасимчук В.Л. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих. – Киев: Будівельник, 1988. – 144 с.

59 Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема, и силикатов. – М.: Госстройиздат, 1959. – 288 с.

60 Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат – натриевых композиций. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.

61 Корнеев В.И. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. – Л.: Стройиздат, 1991. – 176 с.

62 Катугин В.А. Управление процессами термической поризации жидкостекольных композиций при получении теплоизоляционных материалов // Автореф. дисс. канд. тех. наук. – Томск, 2008. – 25 с.

63 Зайцева Е.И. Строительные безобжиговые композиты на основе боя технических стекол // Российский химический журнал. – 2003. – XLVIII. – № 4. – С. 26 – 31.

64 Пащенко. Вяжущие материалы. – М.: Стройиздат, 1980. – 354 с.

65 Рыбьев И.А, Арефьева Т.А., Баскакова Н.С. Общий курс строительных материалов. – М.: Высш. шк., 1987. – 584 с.

66 Сычев М.М. Природа активных центров и управление процессами гидратации // Цемент. – 1990. – № 5. – С. 6 – 10.

67 Русина В.В. Теоретические основы получения, хранения и применения жидкого стекла. – Братск: БрГТУ, 2002 – 13 с.

68 Баранов Е.В. Технология получения теплоизоляционных материалов на основе использования эффекта вспучивания и поризации обводненного техногенного стекла // Диссер канд. техн. наук. – Воронеж, 2006. – 160 с.

69 Богатова С.Н. Ячеистые и поризованные бетоны на основе стеклощелочного связующего // Диссер канд. техн. наук. – Саранск, 2010. – 165 с.

70 Шестеркин М.Н. Ячеистый бетон неавтоклавного твердения на основе стеклобоя // Диссер канд. техн. наук. – Москва, 2002. – 196 с.

71 Лебедева Т.А. Ячеистые стеновые материалы на основе минерализованных пен из жидкого стекла // Автореф. дисс. канд. тех. наук. – Томск, 2004. – 27 с.

72 Кривенко П.В. Скурчинская Ж.В., Сидоренко Ю.А. Шлакощелочные вяжущие нового поколения // Цемент. – 1991. – № 11 – 12. – С. 4 – 8.

73 Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Богатов А.Д. Структурообразование и свойства композитов на основе боя стекла // Известия вузов. Строительство. – 2000. – № 9. – С. 16 – 22.

74 Рахимова Н.Р., Рахимов Р.З., Фатыхов Г.А., Кузнецов Д.П. Газобетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. Технологии бетонов. – 2009. – № 7 – 8. С. 34 – 35.

75 Румянцев Б. М. Зайцева Е. И. Получение теплоизоляционных материалов из стеклобоя // Известия вузов. Строительство. – 2002. – № 8. – С. 24 – 27.

76 Кудряков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированного жидкого стекла из микрокремнезема // Строительные материалы. – 2004. – № 11. – С. 12.

77 Малявский Н.И., Покидько Б.В. Технологии получения водостойкого щелочно-силикатного утеплителя из жидкого стекла, модифицированного алюминием // Кровельные и изоляционные материалы. – 2006. – № 4. – С. 60 – 62.

78 Карнаухов Ю.П., Белых С.А., Кудряков А.И., Лебедева Т.А. Особенности получения поризованных материалов для ограждающих конструкций из вспененного наполненного жидкого стекла // Известия вузов. Строительство. – 2003. – № 2. – С. 59 – 63.

79 Кривенко П. В., Ковальчук Г. Ю. Жаростойкий газобетон на основе щелочного алюмосиликатного связующего // Строительные материалы. – 2001. – №7. – С. 26 – 28.

80 Мантуров З.А. Планирование эксперимента при подборе состава безобжигового жаростойкого теплоизоляционного материала на силикат-натриевых композициях // Состояние современной строительной науки – 2012. Сб. научных трудов. Полтава. Полтавский ЦНИИ. – 2012. – С. 23 – 27.

81 Лотов В.А., Кутугин В. А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций // Стекло и керамика. – 2008. – №1. – С. 6 – 10.

82 Комар А.Г., Величко Е.Г., Белякова Ж.С. О некоторых аспектах управления структурообразованием и свойствами шлакосиликатного пенобетона// Строительные материалы. – 2001. – №7. – С. 26 – 28.

83 Сидоров В.И., Малявский Н.И., Покидько Б.В. Получение эффективных водостойких утеплителей путем холодного вспенивания композиций жидкого стекла с некоторыми минеральными вяжущими // Известия вузов. Строительство. – 2003. – № 11. – С. 32 – 35.

84 Мизюряев С.А., Мамонов А.Н., Горин В.М. Структурированный высокопористый силикатнатриевый материал повышенной тепло- и термостойкости // Строительные материалы. – 2011. – № 7. – С. 8 – 9.

85 Рахимова Н.Р., Рахимов Р.З., Фатыхов Г.А., Кузнецов Д.П. Газобетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих // Технологии бетонов. – 2009. – № 7 – 8. – С. 34 – 35.

86 Esmaily H., Nuranian H. Non-autoclaved high strength cellular concrete from alkali activated slag // Construction and Building Materials. – 2012. –Vol. 26. – P. 200 – 206.

87 Ibrahim N. M., Ismail K. N., Johari N. H. Utilization of fly ash in lightweight aggregate foamed concrete // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2016. – № 8. – P. 5413 – 5417.

88 Hlaváček P., Šmilauer V., Škvára F., Kopecký L., Šulc R. Inorganic foams made from alkali-activated fly ash: Mechanical, chemical and physical properties //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35. – P. 703 –709.

89 Kalaiyani M. Experimental investigation for flexural strength of fly ash concrete with addition of alkaline activater // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2015. – Vol. 10. – P. 4838 – 4841.

90 Mizuriaev S.A., Zhigulina A.Yu., Solopova G.S. Production technology of waterproof porous aggregates based on alkali silicate and non-bloating clay for concrete of general usag // Procedia Engineering. – 2015. – Т. 111. – P. 540 – 544.

91 Miryuk O. A. Formation of Porous Structure in Alkaline Silicate Compositions Based on Technogenic Raw Stuff// International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). – 2017. –Vol. 8.– Issue 12. – P. 916 – 925.

92 Казьмина О.В. Влияние компонентного состава и окислительно-восстановительных характеристик шихт на процессы вспенивания пиропластичных силикатных масс // Стекло и керамика. – 2010. – № 4. – С. 13 – 17.

93 Пучка О.В., Вайсер С.С. Влияние параметров пенообразующей смеси на морфологию теплоизоляционного пеностекла // Техника и технология силикатов. – 2015. – № 1. – С. 12 – 15.

94 Яценко Е. А., Зубехина А. П., Смолий В. А. Ресурсосберегающая технология теплоизоляционно-декоративного стеклокомпозиционного материала на основе золошлаковых отходов // *Стекло и керамика*. – 2015. – № 6. – С. 34 – 38.

95 Жакипбаев Б. Е., Спиридонов Ю. А., Сигаев В. Н. Использование горных пород для получения пеностекла // *Стекло и керамика*. – 2013. – № 4. – С. 47 – 50.

96 Hwang C-L., Tran V-A. A study of the properties of foamed lightweight aggregate for self-consolidating concrete // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 87. – P. 78 – 85.

97 Строкова В. В., Бухало А. Б. Пеногазобетон на нанокристаллическом порообразователе // *Строительные материалы*. – 2008. – № 1. – С. 38 – 39.

98 Колотаева Л. П., Айдарова А. Б. Экономика промышленности: учеб. пособие. – Алматы: Экономика, 2012. – 380 с.

99 Теплова Т. В. Финансовый менеджмент: управление капиталом и инвестициями. – М.: ГУ ВШЭ, 2000. – 504 с.

100 Липсиц И. В., Коссов В. В. Экономический анализ реальных инвестиций. – М.: Экономистъ, 2004. – 347 с.

Мирюк Ольга Александровна

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ПОРИЗОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Монография

Публикуется в авторской редакции

Компьютерная верстка О.А. Мирюк

Подписано в печать 10.04.18

Формат 21 x 30/2. Бумага тип. № 1. Плоская печать.

Усл. печ. л. 8. Тираж 500 экз. Заказ

Редакционно-издательский центр

Рудненского индустриального института

111500, г. Рудный, ул. 50 лет Октября, 58

