

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/24452

Володченко А.Н., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

volodchenko@intbel.ru

Установлено, что глинистые породы незавершенной стадии минералообразования пригодны в качестве энергосберегающего сырья для получения теплоизоляционных материалов автоклавного твердения с маркой по средней плотности D250 и D400, превосходящие по физико-механическим и теплоизоляционным свойствам материалы на традиционном известково-песчаном сырье. За счет высокой активности породообразующих минералов глинистых пород ускоряется процесс синтеза и формирование цементирующего вещества рациональной микроструктуры, что повышает физико-механические характеристики теплоизоляционных материалов.

Ключевые слова: глинистые породы, известь, газобетонная смесь, автоклавная обработка, структурообразование, теплоизоляционные материалы.

В настоящее время в строительстве руководствуются весьма жесткими нормами по теплозащитным свойствам наружных ограждений жилых и общественных зданий, причем эти требования в дальнейшем будут только возрастать. Соответственно повышаются требования к используемым в строительстве материалам. В связи с этим большую актуальность приобретают задачи по разработке новых эффективных теплоизоляционных материалов, которые сочетают высокие теплоизоляционные и эксплуатационные показатели.

Рынок строительных материалов предлагает большое количество новых теплоизоляционных материалов, как на основе органических соединений, так и неорганических. Наибольшее распространение из неорганических теплоизоляционных материалов получили автоклавные ячеистые бетоны, сочетающие высокие теплоизоляционные показатели с высокой прочностью, огнестойкостью и биостойкостью.

Одним их наиболее эффективных теплоизоляционных материалов является газосиликат, сырьем для которого является кремнеземистый компонент и вяжущее на основе цемента и извести. Изделия на основе известкового вяжущего без цемента обладают более низкой прочностью, что создает проблемы при транспортировке, так как даже небольшие механические воздействия приводят к разрушению теплоизоляционных плит. Кроме этого технология производства таких материалов отличается высокими затратами энергии.

При использовании традиционного известково-песчаного сырья синтез новообразований осуществляется в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, что ограничивает фазовый состав цементирующего

соединения. Одним из путей повышения физико-механических свойств материала является повышение расхода извести и увеличение давления автоклавной обработки и его продолжительности. Однако такой путь ведет к росту энергозатрат на производство, что снижает эффективность использования таких материалов.

Можно сделать вывод, что традиционное сырье исчерпало возможности повышения качества продукции и необходим переход на использование таких пород, которые позволят формировать состав и структуру цементирующего соединения, обеспечивающего высокие эксплуатационные показатели теплоизоляционных материалов. Этого можно достигнуть за счет использования алюмосиликатных пород, позволяющие проводить синтез новообразований различного состава в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [1–10].

Установлено, что в качестве сырья для производства прессованных и ячеистых материалов автоклавного твердения можно использовать глинистые породы незавершенной стадии минералообразования [11–17]. При этом повышаются конструктивные, декоративные и эксплуатационные качества таких материалов и сокращаются затраты энергии на производство [18–21]. Проведенные исследования позволили сделать прогноз возможности повышения эффективности теплоизоляционных автоклавных материалов с использованием нетрадиционного сырья.

Цель работы – разработка состава сырьевых смесей и изучение структурообразования в теплоизоляционных автоклавных материалах на основе глинистых пород незавершенной стадии минералообразования.

Для получения теплоизоляционных материалов использовали глинистые породы месторождений Курской магнитной аномалии (КМА) и Архангельской алмазонасной провинции (ААП): супесь КМА, супесь ААП-1, супесь ААП-2 и магнезиальную глину ААП.

В супеси КМА и супеси ААП-2 преобладает алевритовая фракция, соответственно, 61,67 и 53,7 мас. % (табл. 1). В гранулометрическом составе супеси ААП-1 большую часть составляют псаммитовые частицы – 77,19 мас. %. В магнезиальной глине преобладает пелитовая фракция – 48,83 мас. %.

Таблица 1

Гранулометрический состав глинистых пород

Порода	Содержание фракций в мас.%, размер сит, мм							
	более 1,25	1,25–0,63	0,63–0,315	0,315–0,10	0,10–0,04	0,04–0,01	0,01–0,005	менее 0,005
Супесь КМА	–	3,12	5,37	7,21	18,72	42,95	5,70	16,93
Супесь ААП-1	2,0	18,58	26,4	30,21	4,0	9,35	1,9	7,56
Супесь ААП-2	–	–	–	32,40	43,95	9,79	3,75	10,11
Магнезиальная глина	1,98	5,04	5,50	13,65	12,23	12,77	18,15	30,68

Рентгенофазовым и термографическим анализом установлено, что глинистая составляющая супеси КМА состоит преимущественно из гидрослюды и смешаннослойных минералов, а также присутствует монтмориллонит и каолинит. Глинистые минералы супеси ААП-1 представлены гидрослюдой, монтмориллонитом и смешаннослойными минералами, супеси ААП-2 – гидрослюдой, смешаннослойными минералами и каолинитом. В породах содержится рентгеноаморфная фаза. Глинистая фракция магнезиальной глины представлена преимущественно сапонитом. Псаммитовая и алевритовая фракция породы состоит в основном из кварца.

Для получения теплоизоляционных материалов использовали составы сырьевых смесей, разработанные для конструктивно-теплоизоляционных материалов [22]. Вяжущее получали совместным помолом глинистой породы и извести ($S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$). Наполнитель из той же породы измельчали до $S_{уд} = 300$ и $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ соответственно для получения материалов со средней плотностью 400 и $250 \text{ кг}/\text{м}^3$. При изготовлении образцов на основе магнезиальной глины наполнитель готовили из кварцевого песка. Соотношение наполнителя к вяжущему составляло 1,5. Водотвердое отношение В/Т при температуре 35–40 °С соответствовало условию обеспечения расплава растворной смеси по Сутгарду 23 и 26 см. Для снижения водопотребности сырьевой смеси добавляли суперпластификатор С-3 в количестве 0,3–0,4 мас. % от массы сухих компонентов. Изделия подвергались автоклавной обработке при давлении 1 МПа по режиму 1,5+5+1,5 ч. Время изотермической выдержки при этом было сокращено в 2 раза, в сравнении с традиционной технологией производства ячеистого бетона.

Предел прочности при сжатии известково-песчаных контрольных образцов при средней плотности $400 \text{ кг}/\text{м}^3$ составил 1,8 МПа (табл. 2).

При использовании в качестве сырья глинистых пород прочность теплоизоляционных материалов повысилась. Максимальный предел прочности при сжатии 2,4 МПа достигается при использовании в качестве сырья супеси ААП-2, что выше прочности известково-песчаных материалов на 33 %. Минимальное повышение прочности (11 %) обеспечивает супесь ААП-1.

Предел прочности при сжатии известково-песчаных теплоизоляционных материалов для марки по средней плотности D250 составил 0,61 МПа (см. табл. 2). Максимальное повышение прочности (34 %), как и для изделий марки D400, обеспечивает супесь ААП-2, минимальное (14 %) – супесь ААП-1.

Теплоизоляционные свойства материалов на основе глинистых пород улучшаются в сравнении с традиционными известково-песчаными материалами. Так коэффициент теплопроводности последних составляет 0,1 и 0,06 Вт/м·°С соответственно для марки D400 и D250 (см. табл. 2). Коэффициент теплопроводности изделий на основе глинистых пород составил соответственно 0,08–0,09 и 0,053–0,055 Вт/м·°С.

В теплоизоляционных материалах на основе традиционного сырья образуются низкоосновные гидросиликаты кальция (экзотермический эффект 820 °С и отражения 3,054; 1,82 Å на рентгенограмме) (рис. 1, кривая 1).

Фазовый состав цементирующего соединения теплоизоляционных материалов на основе глинистых пород представлен низкоосновными гидросиликатами кальция, тоберморитом и гидрогранатами (см. рис. 1, кривые 3–5). Экзотермический эффект низкоосновных гидросиликатов кальция в сравнении с контрольными образцами сдвигается в область более высоких температур (840–850 °С), что свидетельствует о повышении основности гидросиликатов кальция. Рефлексы 11,481–11,632 Å на рентгенограммах принадлежат тобермориту. Отклонение этих

значений от рефлекса тоберморита 11,3 Å свидетельствует об образовании нестехиометрических соединений за счет полидисперсного состава сырья. Магнезиальная глина способствует образованию низкоосновных гидросиликатов

кальция и рентгеноаморфных гидросиликатов магния (см. рис. 1, кривая 2). Эндотермические эффекты при 660 и 760°C связаны с разложением карбоната магния и кальция

Таблица 2

Состав и свойства теплоизоляционных материалов на основе глинистого сырья

Порода	Состав вяжущего, мас. %						Содержание СаО _{акт} , мас. %	В/Т растворной смеси	Марка по средней плотности, D	Предел прочности при сжатии, МПа	Класс по прочности, В	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·С)
	Известь	Магнезиальная глина	Супесь ААП-1	Супесь ААП-2	Супесь КМА	Песок кварцевый						
Песок кварцевый	40	-	-	-	-	60	16	0,54	250	0,61	0,35	0,060
								0,50	400	1,80	1	0,10
Песок кварцевый	40	37,5	-	-	-	22,5	16	0,64	250	0,74	0,35	0,055
								0,60	400	2,15	1,5	0,09
Супесь ААП-1	40	-	60	-	-	-	16	0,62	250	0,70	0,35	0,053
								0,57	400	2,00	1,5	0,08
Супесь ААП-2	40	-	-	60	-	-	16	0,60	250	0,82	0,35	0,053
								0,55	400	2,40	1,5	0,09
Супесь КМА	45	-	-	-	55	-	18	0,62	250	0,74	0,35	0,055
								0,57	400	2,20	1,5	0,09

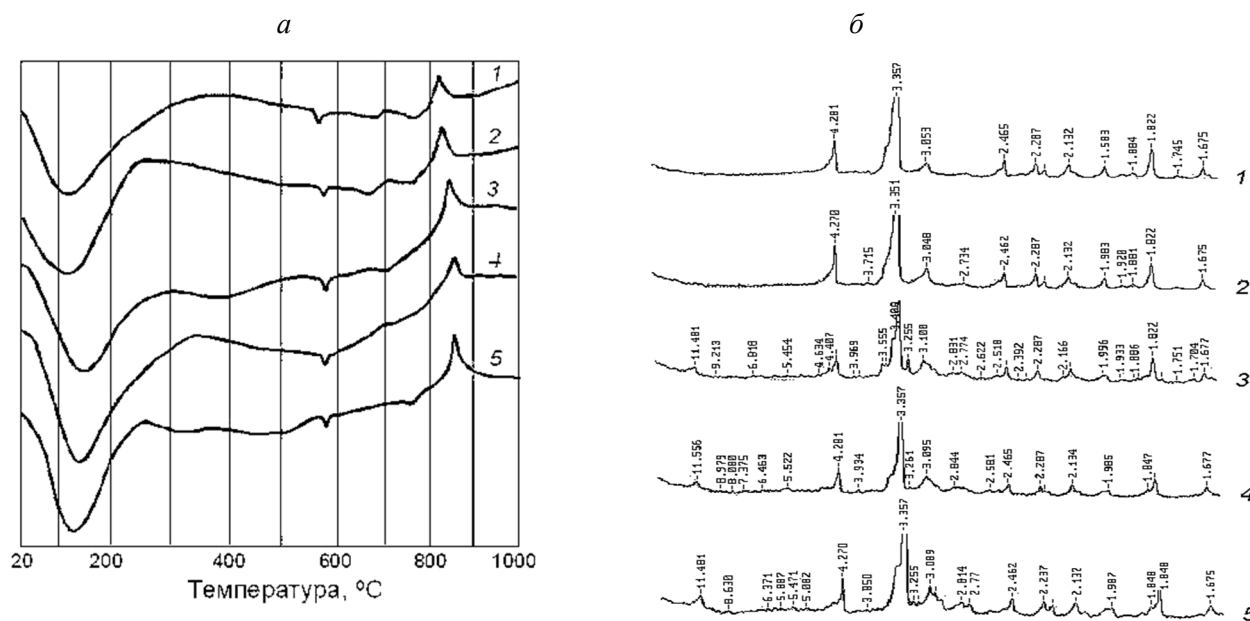


Рис. 1. Термограммы (а) и рентгенограммы (б) теплоизоляционных материалов на основе: 1 – кварцевого песка; 2 – с содержанием 15 мас. % магнезиальной глины; 3 – супеси ААП-1; 4 – супеси ААП-2; 5 – супеси КМА

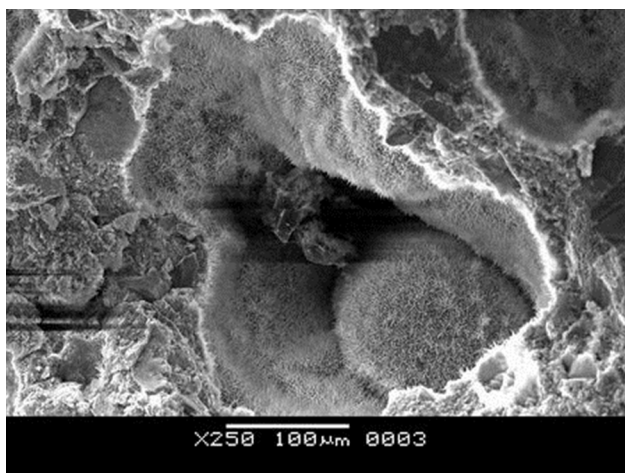
Число фаз цементирующего соединения на основе глинистых пород увеличивается, что снижает его теплопроводность в сравнении с цементирующим соединением на основе традиционного известково-песчаного вяжущего. За счет этого снижается теплопроводность межпо-

ровых перегородок и, соответственно, теплопроводность ячеистого бетона.

Определяющую роль на физико-механические свойства теплоизоляционных материалов оказывает их микроструктура. В теплоизоляционных известково-песчаных материалах поверхность поры покрыта слоем новообра-

зований из низкоосновных гидросиликатов кальция, представляющие собой удлинённые, закручивающиеся на конце лепестки (рис. 2). Структура межпоровая перегородки сложена

а



из частиц кварца, связанных между собой гелевидной фазой слабоокристаллизованных гидросиликатов кальция.

б

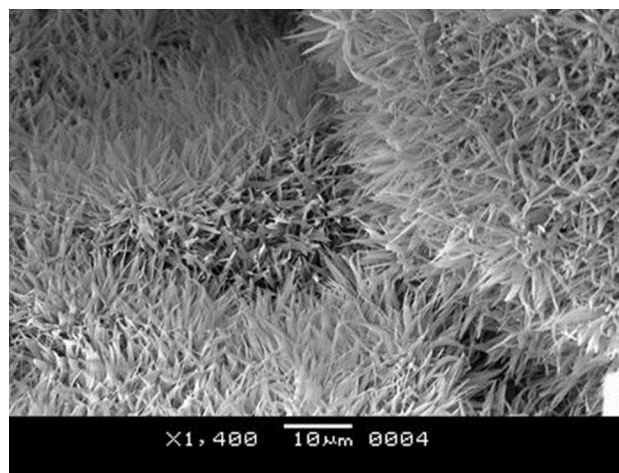
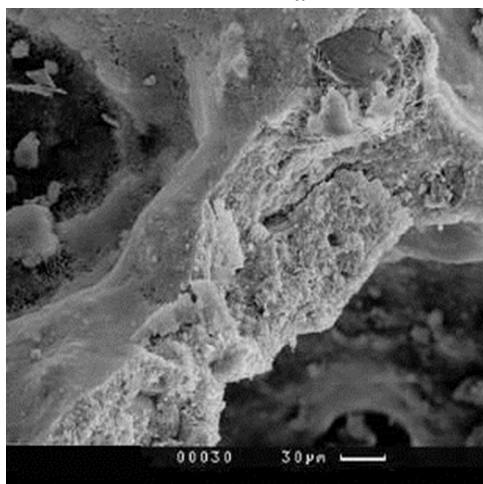


Рис. 2. Микроструктура теплоизоляционных материалов на основе известково-песчаного сырья, РЭМ: а – $\times 250$; б – $\times 1400$

В образцах с содержанием магнезиальной глины межпоровая перегородка состоит из сплошного гелевидного вещества, которое обволакивает частицы наполнителя, делая их менее заметными, чем в известково-песчаных матери-

а



алах (рис. 3, а). При большом увеличении (см. рис. 3, б) наблюдается ковер новообразований, состоящий из мелкодисперсных тонких пластинок, представляющие собой, вероятно, низкоосновные гидросиликаты кальция.

б

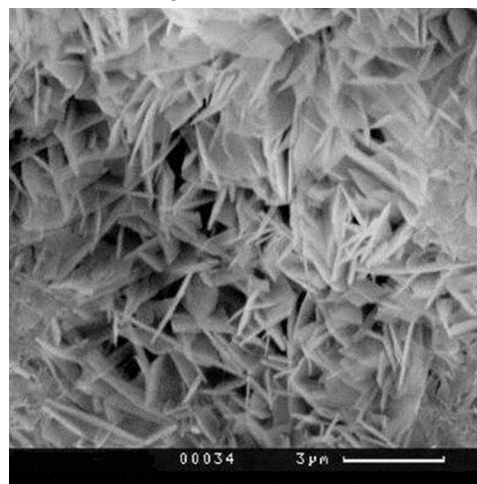


Рис. 3. Микроструктура теплоизоляционных материалов на основе магнезиальной глины, РЭМ: а – $\times 300$; б – $\times 6800$

Межпоровые перегородки в образцах на основе супеси ААП-1, супеси ААП-2 и супеси КМА также состоят из плотного гелеобразного вещества, в структуре которого в отдельных местах проявляются частицы наполнителя. Поверхность пор покрыта мелкодисперсными хорошо окристаллизованными пластинками тоберморита, которые образуют сплошной ковер новообразований и скрепляющий между собой хлопьевидные агрегаты (рис. 4). Следовательно, высокая активность порообразующих мине-

ралов глинистых пород позволяет ускорить формирование цементирующего соединения и сократить время автоклавной обработки изделий.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в теплоизоляционных материалах на основе глинистых пород ускоряется процесс синтеза и кристаллизации новообразований. За счет полиминерального состава сырья синтезируются как гелевидные формы низкоосновных гидросиликатов кальция, так и хорошо окри-

сталлизованные, в частности тоберморит, а также гидрогранаты, которые оптимизируют микроструктуру цементирующего соединения, что повышает прочность межпоровых перегородок

и, соответственно, обеспечивается повышение физико-механических показателей теплоизоляционных материалов.

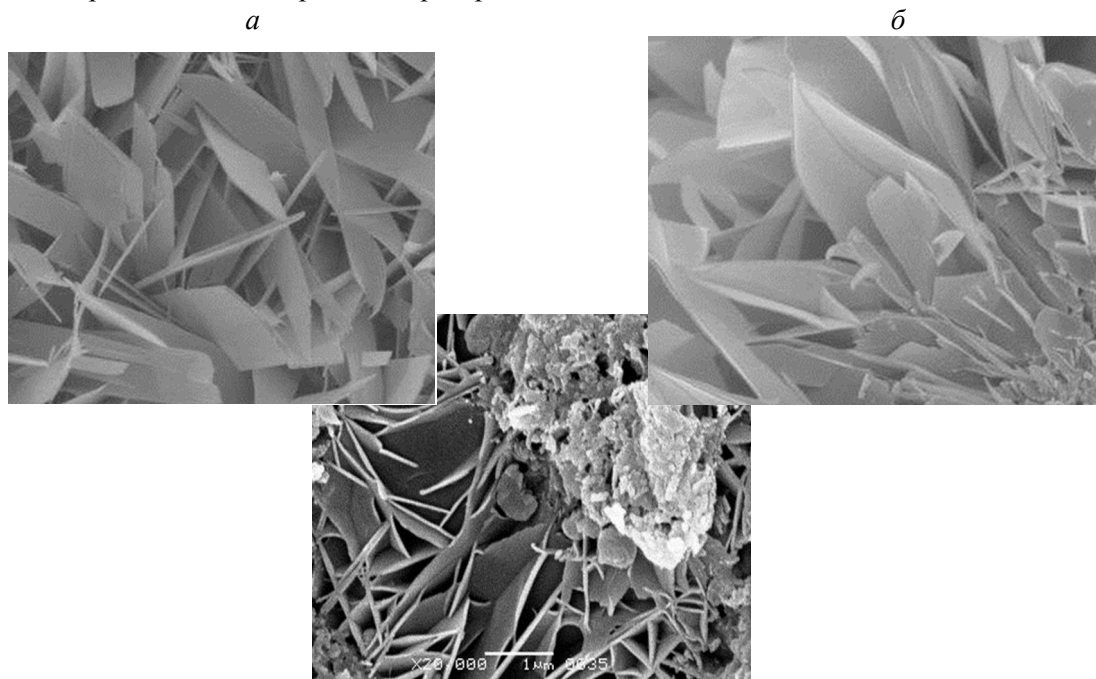


Рис. 4. Микроструктура теплоизоляционных материалов на основе глинистых пород, РЭМ: $\times 20000$
a – супесь ААП-1; *б* – супесь ААП- 2; *в* – супесь КМА

Таким образом, глинистые породы незавершенной стадии минералообразования пригодны в качестве энергосберегающего сырья для получения автоклавных ячеистых бетонов, удовлетворяющих требованиям теплоизоляционного (D250–D400), превосходящие по своим физико-механическим и теплоизоляционным свойствам материалы на традиционном известково-песчаном сырье. За счет высокой активности породообразующих минералов глинистых пород ускоряется процесс синтеза и формирование цементирующего вещества рациональной микроструктуры, что увеличивает прочность межпоровых перегородок и, соответственно, повышает прочность теплоизоляционных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алфимова Н.И., Черкасов В.С. Перспективы использования отходов производства керамзита в строительном материаловедении // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. № 3. С. 21–24.
2. Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю., Трунов П.В. Композиционные вяжущие и изделия с использованием техногенного сырья. Saarbrücken. LAP LAMBERT, 2013. 127 с.
3. Алфимова Н.И., Шаповалов Н.Н. Материалы автоклавного твердения с использованием техногенного алюмосиликатного сырья // Фундаментальные исследования. 2013. № 6–3. С. 525–529.
4. Алфимова Н.И., Шаповалов Н.Н. Повышение водостойкости силикатных материалов за счет введения техногенного алюмосиликатного сырья // «Современная наука: тенденции развития»: IV Междунар. науч.-практ. конф., Краснодар, 26 марта 2013 г.: Сборник научных трудов. Т.2. Краснодар, 2013. С. 72–73.
5. Строкова В.В., Алфимова Н.И., Черкасов В.С., Шаповалов Н.Н. Прессованные материалы автоклавного твердения с использованием отходов производства керамзита // Строительные материалы. 2012. № 3. С. 14–15.
6. Алфимова Н.И. Вишневская Я.Ю., Трунов П.В. Оптимизация условий твердения композиционных вяжущих. Saarbrücken. LAP LAMBERT, 2012. 97 с.
7. Алфимова Н.И. Прессованные материалы автоклавного твердения с использования техногенного сырья // [Электронный ресурс]: Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 24 мая 2011 г. БГТУ. Белгород, 2011.
8. Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю., Черкасов В.С., Калатоци В.В. Повышение эффективности композиционных вяжущих за счет использования отходов производства керамзита и оптимизации режимов твердения // В сборнике: Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности

строительных материалов сборник докладов (XIX научные чтения). 2010. С. 36–38.

9. Алфимов С.И., Жуков Р.В., Володченко А.Н., Юрчук Д.В. Техногенное сырье для силикатных материалов гидратационного твердения // Современные наукоемкие технологии. 2006. № 2. С. 59–60.

10. Баженов Ю.М., Голиков Г.Г., Володченко А.Н., Строкова В.В. Пигменты КМА для получения окрашенных материалов автоклавного твердения // Освоение месторождений минеральных ресурсов и подземное строительство в сложных гидрогеологических условиях: материалы шестого Международного симпозиума. Белгород. 2001. Ч. 2. С. 545–554.

11. Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. 526 с.

12. Лесовик В.С. Геоника (геомиметика). Примеры реализации в строительном материаловедении. Белгород, 2014.

13. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Volodchenko A.N., Zagorodnjuk L.H. Improving the efficiency of wall materials for «green» building through the use of aluminosilicate raw materials // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 24. С. 45142–45149.

14. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Zagorodnjuk L.H., Volodchenko A.N. Influence of the inorganic modifier structure on structural composite properties // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 19. С. 40617–40622.

15. Володченко А.А., Загороднюк Л.Х., Прасолова Е.О., Чхин С. Нетрадиционное глинистое сырье как компонент неорганических дисперсных систем // Вестник МГСУ. 2014. № 9. С. 67–75.

16. Лесовик В.С., Володченко А.А. Безавтоклавные стеновые материалы на основе природного наноразмерного сырья // Научные труды SWorld. 2012. Т. 47. №. 4. С. 36–40.

17. Володченко А.А. Влияние песчано-глинистых пород на морозостойкость автоклавных силикатных материалов // Научные труды SWorld. 2013. Т. 50. №. 3. С. 8–13.

18. Володченко А.А., Загороднюк Л.Х. Структурообразование в безавтоклавных силикатных материалах на основе глинистого сырья // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. № 8-1 (27). С. 51–53.

19. Volodchenko A.N., Olegovna E., Prasolova, Lesovik V.S., Kuprina A.A., Lukusova N.P. Sand-Clay Raw Materials for Silicate Materials Production // Advances in Environmental Biology. 2014, Т.8. № 10. С. 949–955.

20. Лесовик В.С., Володченко А.А. Влияние состава сырья на свойства безавтоклавных силикатных материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. № 1. С. 10–15.

21. Прасолова Е.О., Лесовик В.С., Володченко А.А. Эффективное сырье для улучшения теплотехнических свойств ячеистых бетонов // В сборнике: Эффективные строительные композиты. Научно-практическая конференция к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук Баженова Юрия Михайловича. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. С. 531–536.

22. Володченко А.Н., Строкова В.В. Особенности технологии получения конструкционно-теплоизоляционных ячеистых бетонов на основе нетрадиционного сырья // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2017. № 1. С. 138–143.

Volodchenko A.N.

DEVELOPMENT COMPOSITION OF THERMAL INSULATION MATERIALS AUTOCLAVE CURING BASED ON CLAY RAW MATERIALS

It is established that the clay mineral rocks unfinished stage znergosberegayuschego suitable as a raw material for heat insulation materials autoclaved with the mark at an average density of D250 and the D400, the superior physical-mechanical and heat-insulating properties of materials on the traditional of calc-sand materials. Due to the high activity of the rock-forming minerals Gly-grained rocks accelerating the synthesis process and the formation of a consolidating agent rational microstructure, which increases the physical and mechanical properties of thermal insulat-relational materials.

Key words: *clay rocks, lime, gas-silicate mixture, autoclaved aerated concrete, structure formation, thermal insulation materials.*

Володченко Анатолий Николаевич, кандидат технических наук, профессор, кафедры теоретической и прикладной химии.

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

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: volodchenko@intbel.ru