

РЕЦЕПТУРА, ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА КРЕМНЕПОРА

Сланевский С.И. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса).

Исследованы рецептура, технология и свойства кремнепора, полученного на основе трепела Первозвановского месторождения. Определено минимальное содержание стабилизатора структуры, достаточное для синхронизированного протекания процессов вспучивания и твердения. Получен кремнепор мелкопористой структуры с низкой средней плотностью и равномерным характером распределения пор.

В Одесской государственной академии строительства и архитектуры разработаны строительные материалы ячеистой структуры на основе природного и техногенного кремнезёма в виде теплоизоляционного и конструктивно-теплоизоляционного материала, называемого кремнепором, и лёгкого заполнителя, называемого кремнезитом.

В качестве природного кремнезёма используются горные породы нестабильной полиморфной структуры, обладающие значительным резервом кинетической энергии, с содержанием активного SiO_2 выше 70 %. Из них можно выделить группу аморфизованного кремнезёма: трепелы, опоки, диатомиты, туфы, трассы, стекловидные породы — базальты, обсидианы, перлиты и пр.

В качестве техногенных кремнезёмистых материалов могут быть использованы: силикатглыба, используемая как полуфабрикат при производстве жидкого стекла, а также высококремнезёмистое щелочное стекло (ВКЩС) и тридимито-кристобалитовое вяжущее (ТК вяжущее), использовавшиеся ранее на территории СССР в 70-тых и 80-тых годах прошлого столетия при производстве кремнебетона для газоотводящих стволов дымовых труб тепловых электростанций.

Кроме кремнезёмистых материалов в кремнепоре и кремнезите используются также щелочесодержащие добавки, например в виде каустической соды (NaOH), и стабилизатор структуры в виде минеральной добавки (Д) и вода (В).

В проведенных исследованиях в качестве активного кремнезёма (АК) использовали трепел Первозвановского месторождения (Кировоградская область) с естественной равновесной влажностью, который измельчали до предельной крупности зёрен 1,25 мм.

Для обеспечения высокой однородности кремнепоровой смеси её приготовление производили в следующей последовательности. Вначале растворяли каустическую соду в воде, к полученному раствору добавляли стабилизатор структуры, а затем – трепел. После добавления каждого из компонентов смесь перемешивали.

Расчёт составов кремнебетона производили по методу абсолютных объёмов для чего были выведены специальные формулы.

В качестве исходной системы уравнений использовали следующие условия.

$$\left\{ \begin{array}{l} 1) \frac{NaOH}{AK + NaOH} = X1 \\ 2) \frac{B}{AK + D} = X2 \\ 3) \frac{D}{AK + D} = X3 \\ 4) \frac{AK}{\rho_{AK}} + \frac{NaOH}{\rho_{NaOH}} + \frac{D}{\rho_D} + B = 1000 \end{array} \right.$$

Первые три условия сформулированы по результатам предшествующих работ и представляют собой факторы, оказывающие наиболее существенное влияние на свойства кремнепора. Четвертое условие – это сумма абсолютных объёмов всех составляющих кремнепоровой смеси, равная 1000 л (1 м³).

При выводе расчетных формул из первого уравнения определяли содержание АК:

$$AK = NaOH \left(\frac{1}{X1} - 1 \right) \quad (1)$$

Из третьего уравнения определяли содержание добавки:

$$D = \frac{NaOH \left(\frac{1}{X1} - 1 \right) X3}{(1 - X3)} \quad (2)$$

Из второго уравнения определяли содержание воды:

$$B = \left(\text{NaOH} \left(\frac{1}{X1} - 1 \right) + \frac{\text{NaOH} \left(\frac{1}{X1} - 1 \right) \cdot X3}{(1 - X3)} \right) \cdot X2 \quad (3).$$

Из четвертого уравнения определяли содержание каустической соды (NaOH):

$$\text{NaOH} = \frac{1000}{\left(\frac{1}{X1} - 1 \right) \cdot \rho_{AK} + \frac{1}{\rho_{NaOH}} + \left(\frac{1}{X1} - 1 \right) \cdot X3 \cdot \rho_{Д} \cdot (1 - X3) + \left(\frac{1}{X1} - 1 \right) \cdot X2 + \frac{\left(\frac{1}{X1} - 1 \right) \cdot X3 \cdot X2}{(1 - X3)}} \quad (4).$$

Приготовленную смесь помещали в заранее приготовленные формы и при необходимости уплотняли легким штыкованием. Для устройства антиадгезийного покрытия использовали плотную бумагу (ватман или крафтбумагу), которую наклеивали на внутренние поверхности форм, используя мыльный раствор в соотношении 1:40. Для предотвращения коробления бумаги её предварительно замачивали в воде.

В исследованиях использовали образцы-кубики с ребром 7 см. Для интенсификации взаимодействия щелочи с активным кремнеземом и перехода сырьевой смеси в пиропластическую массу, отформованные образцы помещали в сушильный шкаф, предварительно разогретый до 150°C, с последующим поднятием температуры до 250°C для вспучивания.

Разогретая пиропластическая кремнепоровая масса обладает достаточной вязкостью, чтобы образовавшиеся при вспучивании паровые пузырьки не всплывали на поверхность и вместе с тем преодолевали критическое сопротивление сдвига массы, т.е. критическое сопротивление вспучивания.

Режим термообработки был следующим: 2 ч — подъём температуры с 150 до 250°C; 2 ч — изотермическая выдержка; 4 ч — остывание до температуры, превышающей температуру окружающей среды на 40°C.

После окончания тепловой обработки образцы подвергали испытаниям преимущественно по стандартным методикам, определяя среднюю плотность, прочность при сжатии, коэффициент теплопроводности, общую и дифференциальную пористость, коэффициент конструктивного качества, водопоглощение, коэффициент размягчения, коэффициент вспучивания и истинный (с учетом коэффициента вспучивания) состав кремнепора.

Учитывая, что после вспучивания на образце кремнепора образуется «горбуша», объем образца при определении средней плотности определялся по объему вытесненного песка в виброуплотнённом состоянии, используя специальную методику.

Вначале, используя стандартную лабораторную виброплощадку и мерный 2-литровый металлический сосуд, определяли плотность песка в виброуплотненном состоянии по формуле:

$$\rho_{vy} = \frac{m_{vy}}{V_c},$$

где m_{vy} – масса виброуплотнённого песка, которая определяется как разность между массой сосуда с песком и массой самого сосуда по формуле

$$m_{vy} = m_{cn} - m_c,$$

m_c – масса сосуда;

m_{cn} – масса сосуда с песком;

V_c – объем сосуда.

После определения плотности песка, образец помещали в вертикальном положении на дно 2-литрового металлического сосуда, засыпали песком, вибрировали в течение 2 мин, линейкой срезали избыток песка и взвешивали. Объем вытесненного песка $V_{не}$, равный объёму образца, определяли по формуле:

$$V_{не} = \frac{m_{не}}{\rho_{vy}},$$

где $m_{не}$ – масса песка, вытесненного образцом, г

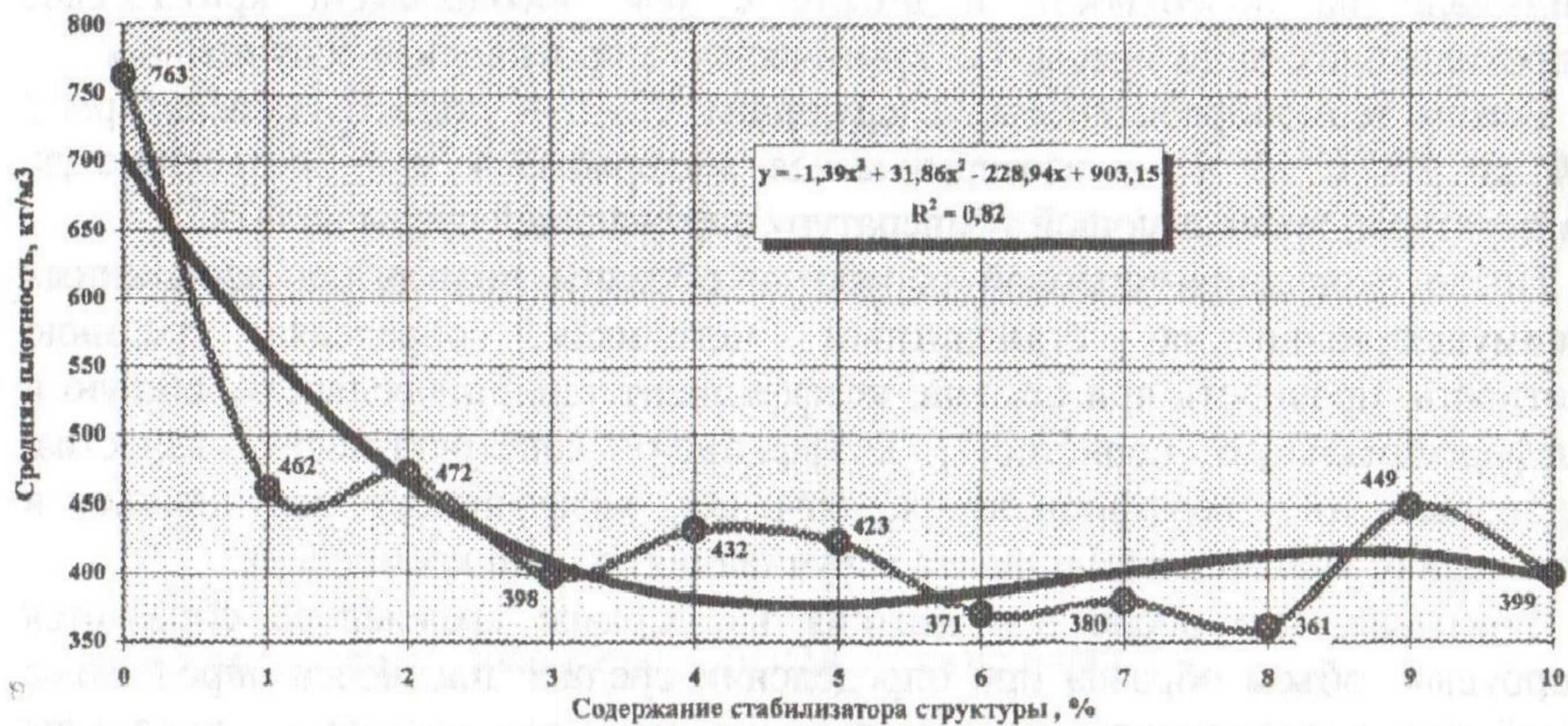


Рис. 1. Зависимость средней плотности кремнепорога от содержания добавки стабилизатора структуры

$$m_{пв} = m_{пзсо} - m_{вз};$$

$m_{пзсо}$ - масса песка, засыпанного в сосуд с образцом, г

$$m_{пзсо} = m_{сно} - m_c - m_o;$$

$m_{сно}$ - масса сосуда с песком и образцом, г;

m_o - масса образца, г.

Зная массу и объем образца, определяли среднюю плотность кремнепора по формуле:

$$\rho_{кп} = \frac{m_o}{V_{пв}}.$$

В исследованиях в большинстве случаев использовали математический метод планирования экспериментов. По результатам экспериментов, используя специальную компьютерную программу, строили математические модели исследуемых свойств. Определяли также дисперсии коэффициентов математической модели и их ошибки. Все расчёты, связанные с построением математических моделей и графических зависимостей, выполняли на компьютере типа "Pentium-4" по соответствующим программам.

Для определения уровней варьирования факторов был реализован предварительный эксперимент, в котором исследовалось влияние стабилизатора структуры на среднюю плотность и характер пористости кремнепора. При этом содержание добавки стабилизатора структуры изменялось в интервале от 0 до 10 % с шагом 1 %. Содержание каустической соды на первом этапе не варьировалось, было принято постоянным и составляло $\text{NaOH}=30\%$; В/Т изменялось от 0,52 до 0,76, обеспечивая одинаковую вязкость смеси во всех опытах. Исследования проводилось на образцах-кубиках с размером ребра 7 см.

При неизвестном коэффициенте вспучивания объём замеса кремнепоровой смеси был выбран с таким расчётом, чтобы при максимальном коэффициенте вспучивания пиропластическая кремнепоровая масса в период термообработки не переливалась за борта формы и, в расчёте на один образец, составлял 0,2 л.

Исходные расходы составляющих кремнепоровой смеси и истинный состав кремнепора, учитывающий коэффициент вспучивания, а также средняя плотность кремнепора приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Расходы компонентов сырьевой смеси и средняя плотность кремнепора в предварительном эксперименте

Содержание СС, %	Параметры состава			Исходный состав кремнепоровой смеси, г/0,2 л				Истинный состав кремнепоровой смеси, кг/м ³				Средняя плотность, кг/м ³
	NaOH, %	В/Т	Добавка СС, %	Трепел	Добавка СС	NaOH	Вода	Трепел	Добавка СС	NaOH	Вода	
0	30	0,7 1	0	173	0	74	123	534	0	229	380	763
1	30	0,6 1	1	172	2	74	107	320	4	138	199	462
2	30	0,7 6	2	170	3	73	132	326	6	140	253	472
3	30	0,6 9	3	169	5	72	120	273	8	116	194	398
4	30	0,6 9	4	168	7	72	120	294	12	126	210	432
5	30	0,6 8	5	166	9	71	119	285	15	122	205	423
6	30	0,6 8	6	165	11	71	119	248	17	107	179	371
7	30	0,6 7	7	164	12	70	119	253	19	108	184	380
8	30	0,6 5	8	162	14	70	115	238	21	103	169	361
9	30	0,5 2	9	161	16	69	92	294	29	126	168	449
10	30	0,5 2	10	159	18	68	92	259	29	111	150	399

По данным таблицы 1 в компьютерной программе «Microsoft Excel» построен график зависимости средней плотности от содержания добавки стабилизатора структуры (рис. 1).

Средняя плотность кремнепора в предварительном эксперименте изменяется в интервале от 361 до 763 кг/м³. Минимальная средняя плотность

наблюдается в кремнепоре с 8-процентным содержанием добавки, а максимальная – в кремнепоре без добавки.

Анализ построенных зависимостей, в частности, так называемой линии тренда, построенной по математической модели, в результате статистической обработки полученных результатов, свидетельствует о том, что с повышением содержания стабилизатора структуры от 0 до 10 % средняя плотность кремнепора понижается с 763 до 361 кг/м³ (на 400 кг/м³).

Сравнивая истинную (волнообразную) зависимость и соответствующую ей линию тренда, обращает на себя внимание то, что степень воспроизводимости результатов в предварительном эксперименте относительно высокая. Так коэффициент аппроксимации, отражающий степень достоверности результатов эксперимента составляют $R^2=0,82$.

Для изучения характера пористости кремнепора полученные образцы разрезались в вертикальном положении, разрезанные половинки тщательно очищались от пылевидных обломков и сканировались.

Характер пористости кремнепора без добавки стабилизатора структуры и с содержанием добавки 2 % представлены на рис 2..

Структура кремнепора по характеру пористости зависит от содержания добавки. При содержании добавки от 0 до 1 %, вследствие десинхронизации процессов вспучивания и твердения, в верхней части образцов наблюдаются макропустоты. С повышением содержания добавки стабилизатора структуры от 2 до 10 % наблюдается мелкопористая структура с равномерным характером распределения пор.

Такое влияния стабилизатора структуры на характер пористости и среднюю плотность кремнепора можно объяснить тем, что реакция стабилизатора структуры с гидроксидом и гидросиликатом натрия, сопровождающаяся отвердеванием кремнепора, протекает синхронно с процессом вспучивания и не вызывает образования макропустот.

Исходя из анализа полученных результатов и априорной информации, в планированном эксперименте в качестве независимых переменных были приняты X_1 – процентное содержание NaOH в смеси NaOH с трепелом; X_2 – водогвердое отношение; X_3 – процентное содержание добавки стабилизатора структуры в её смеси с трепелом.

Матрица планирования эксперимента с факторами их уровнями и интервалами варьирования, а также расходы составляющих кремнепоровой смеси представлены в таблице 2.

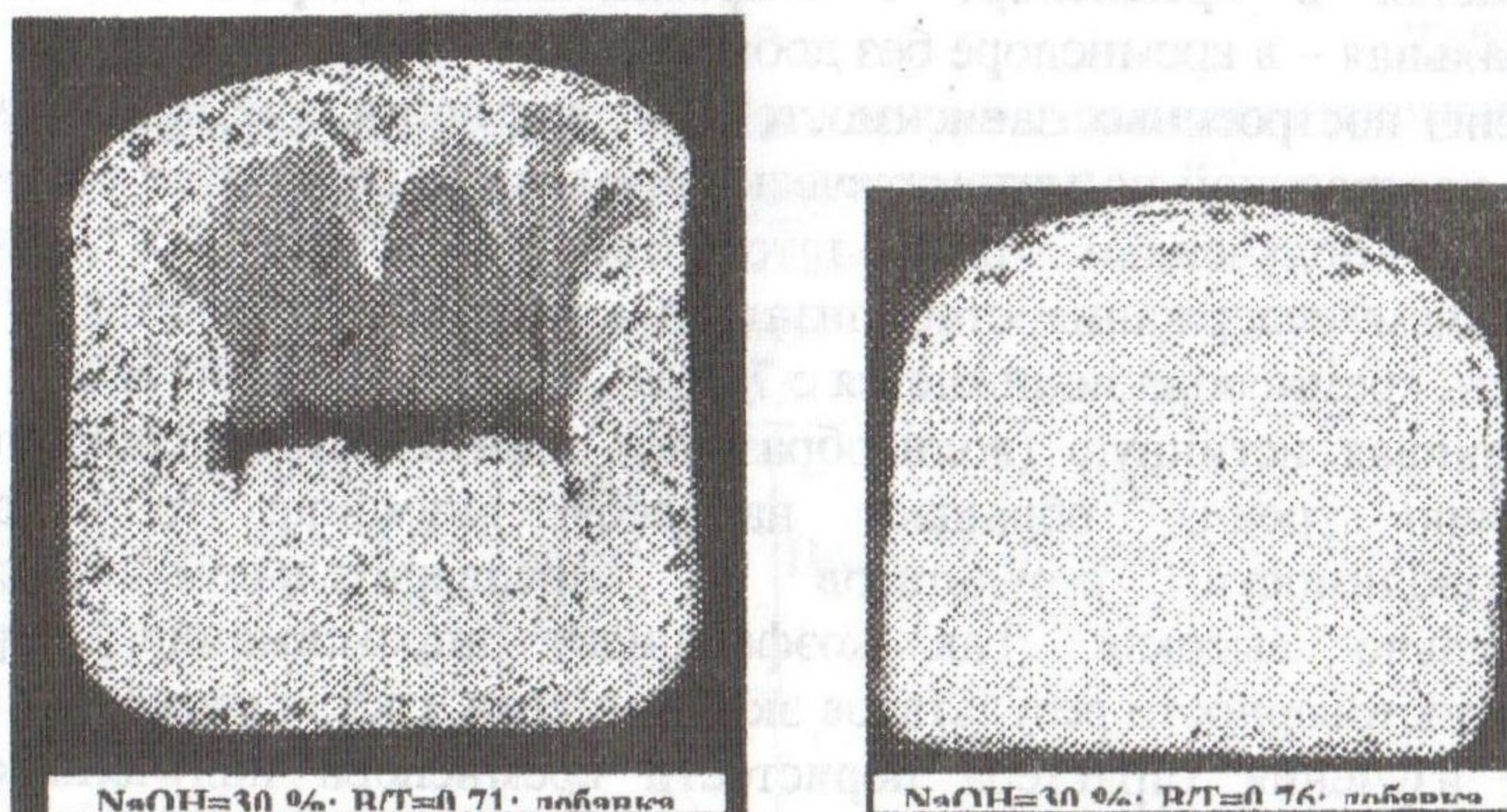


Рис. 2. Структура кремнепора без содержания добавки стабилизатора структуры и с содержанием добавки 2 %.

Таблица 2.

Матрица планирования эксперимента и расходы составляющих кремнепоровой смеси

№ опытов	Факторы			Параметры состава			Расходы составляющих, г/1,5 л				Расходы составляющих, кг/м ³			
	X ₁	X ₂	X ₃	NaOH, %	В/Т	Добавка, %	Трепел	NaOH	Добавка СС	Вода	Трепел	NaOH	Добавка СС	Вода
1	-	-	-	30	0,7	2	1105	474	23	790	740	317	15	529
2	+	-	-	34	0,7	2	1073	553	22	767	718	370	15	513
3	-	+	-	30	0,74	2	1073	460	22	810	718	308	15	542
4	+	+	-	34	0,74	2	1043	537	21	787	698	360	14	527
5	-	-	+	30	0,7	10	1031	442	115	802	702	301	78	546
6	+	-	+	34	0,7	10	1003	517	111	780	683	352	76	531
7	-	+	+	30	0,74	10	1001	429	111	823	681	292	76	560
8	+	+	+	34	0,74	10	974	502	108	801	662	341	74	545
9	-	0	0	30	0,72	6	1053	451	67	806	710	304	45	544
10	+	0	0	34	0,72	6	1023	527	65	784	690	356	44	529
11	0	-	0	32	0,7	6	1054	496	67	785	711	335	45	530
12	0	+	0	32	0,74	6	1023	481	65	805	690	325	44	543
13	0	0	-	32	0,72	2	1074	505	22	789	719	338	15	528
14	0	0	+	32	0,72	10	1002	472	111	802	682	321	76	546
15	0	0	0	32	0,72	6	1038	489	66	795	701	330	45	537

В результате реализации экспериментального плана, полученные образцы кремнепора подвергали испытаниям (в основном по стандартным методикам) и определяли среднюю плотность, прочность на сжатие в сухом и водонасыщенном состоянии, водопоглощение, коэффициент размягчения, общую и дифференциальную пористость, коэффициент вспучивания, коэффициент конструктивного качества, коэффициент теплопроводности и

истинные расходы компонентов сырьевой смеси, учитывающие коэффициент вспучивания.

Для определения теплопроводности и дифференциальной пористости из полученного кремнепора выпилены для каждого состава по 2 образца-кубика с ребром 4 см и один образец размером 4×4×1 см.

Характер пористости кремнепора исследовали в лаборатории кафедры ПАТСМ с помощью лазерного порометра в интервале от 0 до 2 мм с интервалом 0,2 мм. Экспериментальные данные по дифференциальной пористости кремнепора приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Дифференциальная пористость кремнепора

№№ опыто в	Процентное содержание пор по их диаметрам, мм										Суммарное содержание пор 0-0,6 мм, %	Суммарное содержание пор 0,6-2,0 мм, %
	0,0-0,2	0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,4	1,4-1,6	1,6-1,8	1,8-2,0		
1	52,7	25,3	10,2	5,7	2,4	1,2	1,2	0,4	0,8	0,0	88,2	11,8
2	30,4	20,9	10,5	10,5	5,8	4,2	4,7	3,1	5,2	4,7	61,8	38,2
3	51,9	22,7	9,2	5,4	3,8	0,5	1,1	1,6	0,5	3,2	83,8	16,2
4	35,2	18,7	11,4	6,8	11,4	4,6	5,0	1,8	3,2	1,8	65,3	34,7
5	29,3	21,4	9,8	10,7	10,2	7,4	3,7	1,4	3,3	2,8	60,5	39,5
6	19,7	26,0	13,9	8,7	8,2	4,8	6,3	2,9	4,3	5,3	59,6	40,4
7	26,2	25,0	13,4	9,9	7,0	5,2	2,9	5,8	1,2	3,5	64,5	35,5
8	26,4	23,1	13,5	9,6	6,7	4,8	4,8	4,3	1,0	5,8	63,0	37,0
9	25,8	23,7	20,7	8,6	4,0	7,6	2,5	3,0	3,0	1,0	70,2	29,8
10	23,3	18,1	14,3	11,4	11,9	5,2	5,7	2,9	3,8	3,3	55,7	44,3
11	31,6	20,9	14,1	6,3	10,2	6,3	3,9	1,0	2,9	2,9	66,5	33,5
12	22,0	21,0	20,5	6,8	7,8	3,4	5,4	6,3	2,9	3,9	63,4	36,6
13	31,6	25,8	12,6	4,7	6,8	5,3	2,1	4,2	4,7	2,1	70,0	30,0
14	31,6	26,3	13,9	6,7	5,3	2,4	5,7	3,8	2,4	1,9	71,8	28,2
15	27,9	23,1	12,0	12,0	7,7	4,8	2,9	3,8	4,3	1,4	63,0	37,0
Средн ее	31,0	22,8	13,3	8,3	7,3	4,5	3,9	3,1	2,9	2,9	67,1	32,9

Из данных табл. 3 следует, что по характеру пористости кремнепор состоит преимущественно из пор малых размеров, которые в ячеистых

бетонах являются более предпочтительными, так как обеспечивают более высокие строительно-технические показатели свойств.

Полученные параллельные результаты испытаний усредняли и обрабатывали на ЭВМ по специально разработанным программам, в результате чего строили математические модели исследуемых свойств. Матрица планирования эксперимента и исследуемые свойства кремнепороа приведены в таблицах 4.

Таблица 4.

Исследуемые свойства кремнепороа

№ опытов	Исследуемые свойства кремнепороа									
	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность в сухом состоянии, МПа	Прочность в водонасыщенном состоянии	Коэффициент размягчения	Водопоглощение, %	Коэффициент конструктивного качества	Общая пористость, %	Коэффициент впитывания	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Истинный расход NaOH, кг/м ³
1	506	2,2	1,7	0,78	9,3	86	77,7	2,1	0,133	150
2	197	1,8	1,5	0,85	33,3	464	91,3	5,6	0,115	66
3	506	2,4	2,4	1,03	11,0	94	77,7	2,0	0,164	150
4	202	1,7	1,6	0,98	23,9	417	91,1	5,3	0,106	68
5	564	2,6	2,3	0,92	7,0	82	76,3	1,9	0,163	157
6	146	1,5	1,2	0,84	30,9	704	93,8	7,4	0,111	46
7	507	2,4	2,4	1,01	8,7	93	78,7	2,0	0,162	141
8	349	1,8	1,9	1,06	14,2	148	85,2	3,0	0,131	111
9	536	2,6	2,8	1,11	16,5	90	77,0	2,0	0,156	154
10	258	1,5	1,4	0,93	25,9	225	88,8	4,2	0,124	84
11	457	2,2	2,2	1,03	9,8	105	80,3	2,4	0,157	140
12	452	2,3	2,1	0,93	9,3	113	80,5	2,3	0,130	139
13	404	2,6	1,9	0,75	11,9	159	82,2	2,6	0,140	128
14	441	1,9	2,0	1,04	9,0	98	81,4	2,4	0,155	131
15	447	2,6	2,2	0,83	8,7	130	80,7	2,4	0,165	137

В результате анализа полученных показателей свойств было выявлено, что между средней плотностью, прочностью, коэффициентом теплопроводности, а также общей пористостью, водопоглощением и истинным содержанием NaOH существует достаточно тесная корреляция.

Так из 3-х рассматриваемых факторов наиболее существенное влияние на исследуемые свойства оказывает содержание каустической соды. С повышением содержания NaOH средняя плотность, прочность, коэффициент теплопроводности, коэффициент впитывания и истинное содержание каустической соды понижаются, а общая пористость и водопоглощение — повышаются.

По полученным результатам дифференциальной пористости для каждого размера пор строились математические модели. По математическим моделям

средней плотности и дифференциальной пористости по специально разработанной программе во всём диапазоне исследуемых свойств определены оптимальные рецептурно-технологические параметры приготовления кремнепоро.

В качестве параметра оптимизации был принят минимальный стоимостной показатель состава кремнепоро, который обеспечивается минимальным расходом наиболее дорогостоящих компонентов – каустической соды и добавки стабилизатора структуры.

1. В результате проведенных исследований определены рецептурно-технологические условия, обеспечивающие возможность получения кремнепоро на основе трепела Первозвановского месторождения.

2. Определено минимальное 2-процентное содержание стабилизатора структуры, достаточное для синхронизированного протекания процессов вспучивания и твердения, в результате чего получен кремнепор мелкопористой структуры с низкой средней плотностью (146 кг/м^3) и равномерным характером распределения пор.

3. Повышение содержания гидроксида натрия в исходной сырьевой смеси приводит к снижению его истинного содержания во вспученном кремнепоре и с повышением коэффициента вспучивания истинное содержание NaOH во вспученном кремнепоре снижается.

4. Кремнепор характеризуется преимущественно закрытым характером пор, что обеспечивает низкое водопоглощение и относительно высокий коэффициент размягчения.

5. Водопоглощение кремнепоро в два - три раза меньше, чем в известных ячеистых бетонах и в оптимальных составах с понижением средней плотности понижается.

6. При относительно низкой средней плотности и низком коэффициенте теплопроводности кремнепор с добавкой стабилизатора структуры может использоваться как эффективный теплоизоляционный материал.

8. Кремнепор не горюч, так как не содержит органических веществ, и поскольку в его составе преобладает кремнезёмистая составляющая в аморфной форме, то можно прогнозировать, что он обладает достаточно высокими огнеупорными свойствами. Это позволяет расширить прогнозируемую область его применения и рекомендовать к использованию не только в качестве ограждающих материалов, но и для эффективной изоляции тепловых агрегатов.