

ISBN: 978-93-96568-7-9

INCREASING THE DEGREE OF FIRE RESISTANCE AND THERMAL INSULATION PROPERTIES OF BUILDING STRUCTURES BASED ON LOCAL RAW MATERIALS

Authored by
Murtazaev K.M.



Published by
Novateur Publication
466, Sadashiv Peth, M.S.India-411030

**АКАДЕМИЯ МИНИСТЕРСТВА ПО ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМ КАРИМОВА**

МУРТАЗАЕВ К.М.

**ПОВЫШЕНИЯ СТЕПЕНИ ОГНЕСТОЙКОСТИ И
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

М О Н О Г А Ф И Я

Ташкент 2021

Муртазаев К.М. Повышения степени огнестойкости и теплоизоляционных свойств строительных конструкций на основе местного сырья. Монография. Академия МЧС РУз, ТГТУ. - Ташкент, 2021, - С. 130

УДК 699.841:699.812.2

В монографии рассматриваются вопросы получения тонкодисперсных пористых наполнителей и составов на их основе, с эффективными тепло- и огнезащитными свойствами на основе минералов вермикулита и волластонита.

Разработаны эффективные методы получения пористых компонентов различной дисперсности при помощи физических и химических методов воздействия на материал. На основе зависимости основных свойств минералов от размеров его частиц, разработаны механизмы проявления их термических и теплофизических свойств.

На основе разработанных тонкодисперсных компонентов (вермикулит и волластонит) получены составы для эффективной тепло- и огнезащиты строительных конструкций и материалов.

Рецензенты:

Доктор технических наук Ф.Н.Нуркулов

Кандидат технических наук С.С.Шомансуров

Монография рекомендована к печати в соответствии с решением научно-технического совета ТГТУ. Протокол №12 от 11.12.2021 года

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....		5
ГЛАВА I Глинистые минералы и силикаты - эффективное сырье для получения тепло- и огнезащитных составов.....		9
1.1.	Глины и глинистые минералы.....	9
1.2	Минерал вермикулит. Вермикулит Тебинбулакского месторождения.....	11
1.3	Минерал волластонит.....	22
1.4	Жидкое стекло: состав и свойства.....	25
1.5.	Тепло- и огнезащита строительных конструкций и материалов..	29
ГЛАВА II Получение и исследование физического состояния, теплофизических свойств пористых дисперсных систем.....		40
2.1	Особенности пористых дисперсных систем с вермикулитом.....	40
2.2	Получение тонкодисперсных компонентов и их гранулометрические исследования.....	45
2.3	Разработка термовермикулитов и исследования их физико-химических и теплофизических свойств.....	53
2.4	Термическое исследование фракций вермикулитов с различной степенью дисперсности	61
2.5	Исследование физико-химических свойств модифицированных вермикулитов и их термическая обработка.....	69
2.6	Получение и исследование новых гидрофобных термовермикулитов.....	74
2.7	Разработка технологии получения многофункциональных составов на основе местного минерального сырья.....	77
2.8	Разработка технологии получения трудногорючих теплоизоляционных составов для повышения пожаробезопасности строительных конструкций.....	84
ГЛАВА III. Изучение теплоогнезащитных и пожарно-технических свойств составов.....		91
3.1	Исследование теплопроводности порошковых составов на основе тонкодисперсного минерального сырья.....	91
3.2	Тепло- и огнезащитные свойства многокомпонентной полимерной краски	96
3.3	Теплозащитные свойства сухой защитной смеси на основе натриевого жидкого стекла и минерального сырья.....	101
3.4	Вспучивающиеся составы для огнезащиты сейсмозащитных строительных конструкций	106
3.5	Получение и исследование теплофизических свойств новых теплоизоляционных материалов	116
3.6	Получение и исследование пожарно-технических характеристик теплоизоляционных материалов.....	123

3.7	Получение и исследование пожарно-технических характеристик неорганического пеноматериала.....	126
3.8	Оптимизационных испытания новых огнезащитных демпфирующих свойства сейсмозащитных систем	128
	Заключение.....	134
	Литература.....	136

ВВЕДЕНИЕ

Энергоэффективность, энергосбережение определяют главный вектор развития экономики передовых стран мира. В настоящее время в качестве главного критерия уровня развития общества можно принять уровень энергозатрат на единицу производимой продукции, энергозатрат на обеспечение комфортной среды проживания. Учитывая, что более 30 % энергетических ресурсов потребляется на обеспечение комфортных условий проживания, особое внимание уделяется строительной отрасли. Проектирование, возведение, эксплуатация жилых, общественных и промышленных зданий на основе принципа минимизации энергетических затрат один из эффективных путей решения этой проблемы.

Строительство энергоэффективных и в тоже время отвечающих современным требованиям пожарной безопасности зданий и сооружений предполагает применение новых: конструктивных решений; технологий; материалов для огне- и теплозащиты. Особое внимание следует уделить разработке теплоизоляционных материалов нового поколения.

Современное производство строительных материалов, с учетом рыночных отношений, включает в себя внушительный список мероприятий по постоянному поиску и разработке материалов с широким спектром товарных качеств, диктуемых как частными потребителями, так и государственными структурами. Одним из основных требований является пожаробезопасность этих материалов. Особенно повышенные требования предъявляются к строительно-конструкционным и отделочно-декоративным материалам. На первое место в ряду обязательных требований, предъявляемых техническими условиями к этим материалам, выступает их способность противостоять избыточному огневому и тепловому воздействию т.е. именно огне- и теплозащита.

В последние годы на рынках нашей страны большой объем теплоизоляционной продукции составляют материалы на основе пенополистирола. Они дешевые, легкие, обладают хорошей теплоизоляцией,

но они горят, выделяют вредные газы, подвержены биодegradации, нарушают экологию жизненного пространства.

В настоящее время для эффективного решения задачи соответствующего обеспечения тепло- и огнезащиты строительным конструкциям и материалам часто применяются составы на минерального сырья. Это теплоизоляционные и вспучивающиеся покрытия, представляющие сложные дисперсные системы на основе органических и неорганических компонентов.

Большинство типов строительных конструкций и материалов обладают высокой чувствительностью к воздействию огня и температуры. Металлические и железобетонные конструкции при достижении предельных температур теряют свою прочность, древесина и полимеры при нагревании разрушаются, способствуя распространению огня.

Одним из путей решения указанных проблем является ведение целевых и поисковых исследований, связанных с разработкой на основе местной сырьевой базы эффективных средств обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений с повышенными товарными качествами. В этом плане наиболее эффективными и перспективными являются вспучивающиеся огнезащитные материалы способные значительно повышать огнестойкость строительных конструкций и материалов. При небольшом расходе эти огнезащитные составы в условиях пожара образуют вспученный слой и становятся физическим барьером на пути разрушающих воздействий пламени и высоких температур. Огнезащитные вспучивающиеся составы представляют собой многокомпонентные композиции на основе связующего, наполнителя и специальных добавок, способных к самопроизвольному твердению, причем образующаяся пленка может служить как для огнезащитных, так и для декоративных целей. В качестве связующего применяются органические и минеральные вяжущие различного типа. В качестве наполнителей в состав могут

В настоящее время, несмотря на имеющийся ассортимент тепло- и огнезащитных материалов, предлагающихся на строительных рынках республики, создание новых эффективных материалов с комплексной функциональностью является актуальной задачей. Причиной этого является то, что в республике основная часть тепло- и огнезащитных материалов, применяемых при строительстве объектов различного назначения, либо импортируется полностью, либо изготавливается по технологиям ведущих иностранных фирм с рецептурой, предусматривающей содержание целого комплекса различных импортных добавок, стоимость которых составляет основную часть от всех затрат на сырье. А также некоторые тепло- и огнезащитные материалы все еще производятся с использованием вредных химических соединений. Вместе с тем, в научно-исследовательских работах особенно в работах местных исследователей недостаточной мере решены задачи эффективного обеспечения тепло- и огнезащиты зданий и сооружений с комплексной функциональностью на основе минеральных составляющих.

В последние годы все больше внимания уделяется на теплоизоляцию на основе минерального сырья. Активно ведутся разработки по созданию эффективных теплоизоляционных материалов нового поколения на основе минеральных порошков, вакуумированных в специальных пакетах. В Германии, Японии, США, Китае уже разработаны, производятся и применяются в строительной отрасли вакуумные теплоизоляционные панели, форма, геометрия которых обеспечивается минеральным порошком, выполняющим роль наполнителя. Теплоизоляционные панели имеют коэффициент теплопроводности в диапазоне $0,002 - 0,02$ Вт/(м вакуумные изоляционные панели, полученные на основе микро кремнезёма.

Поэтому исходя из вышесказанных процесс создания новых средств тепло- и огнезащиты происходит непрерывно, так как каждое из этих средств обладает своими положительными и отрицательными свойствами которые совершенствуются и развиваются в сторону обеспечения главных критериев,

таких как длительность и эффективность теплозащиты, увеличение срока службы и минимизация стоимости разрабатываемого продукта.

В работе предлагается использование местного минерального сырья (минерал вермикулита и волластонита (CaSiO_3), водорастворимых силикатов (жидкое стекло), двуокись кремния (аэросил, силикагель, кремнезем (отход производства)) для получения многофазных пористых систем и получение на их основе различных видов пожаробезопасных теплоизоляционных и огнезащитных материалов таких как: тонкослойная теплоизоляция, плиточные теплоизоляционные материалы, огнезащитные составы, а также сухие строительные смеси с теплоизоляционными свойствами.

ГЛАВА I. ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ И СИЛИКАТЫ – ЭФФЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛО- И ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ

1.1. Глины и глинистые минералы

Согласно одному из часто встречающихся в научно-технической литературе определений, глины - это водные алюмосиликаты, образующие различные формы кристаллических глинистых минералов. Природа этих минералов и определяет физико-химические свойства глин. Кристаллическими глинистыми минералами являются филлосиликаты, для которых характерны псевдогексагональные расположенные кремнекислородные тетраэдры, соединенные с октаэдрическими слоями; они обычно представлены частицами малой величины и обладают способностью давать с водой более или менее пластичные агрегаты.

Глинистые минералы являются смешано - пористыми образованиями, в структуре которых имеются микро-, мезо- и макропоры. В силу различных условий формирования отдельные представители глинистых минералов существенно различаются по форме пор всех трех типов и по соотношению их объемов. В классификации глинистых минералов по их пористости выделены три группы минералов: слоистые силикаты с жесткой структурной ячейкой (каолинит, гидрослюда и др.), слоистые силикаты с расширяющейся структурной ячейкой (монтмориллонит, вермикулит и др.) и слоисто-ленточные силикаты (палыгорскит и сепиолит) [1, 2, 3, 4, 5].

Однако, анализ литературы и результаты исследований последних лет, показывают [6], что минеральное сырьё (глины и глинистые минералы) может быть эффективно использовано для получения материалов с пониженной пожарной опасностью. Это связано с бурным развитием нанотехнологий, и с обязательностью требований, предъявляемых техническими условиями (ТУ) к современному производству строительных и конструкционных материалов, для которых необходимы такие качества, как

способность противостоять воздействию огня и избыточному количеству теплоты (так называемая огне- и теплозащита). Особенно в последние годы многие исследования связаны с созданием нанокompозитов на основе полимеров и глинистых материалов, из-за улучшения эксплуатационных, в том числе и пожаробезопасных свойств по сравнению с чистыми полимерами и традиционными композитами.

Одним из часто используемых в промышленности глинистых материалов являются каолин которые являются легкодоступными и в нашей республике. Каолиновые глины имеют важное практическое значение. Благодаря комплексу полезных свойств, белая глина - каолин широко используется в качестве наполнителя в производстве фарфоровых и керамических изделий, бумаги, красок, резины, пластмасс, строительной керамики, огнеупорных материалов, в фармакологической и парфюмерной отраслях [7, 8, 9].

Одним из основных критериев пригодности глинистого сырья для производства огнетеплозащитных и других типов материалов является их способность вспучиваться при нагревании до температур 800-900°C с образованием пористого материала, имеющего ячеистое строение с низкой плотностью и теплопроводностью соответственно. Одновременность процессов газообразования и облегчения материала при обжиге вспучивающихся глин достигается при их быстром нагревании. При этом с интенсивным газовыделением происходит формирование различных типов пор в материале. По интенсивности вспучивания различают слабо, средне- и хорошо вспучивающиеся глинистые породы с коэффициентом вспучивания соответственно до 2,5; 2,5-4,5 и выше 4,5. Чем выше коэффициент вспучивания сырья, тем меньше плотность материала [10, 11, 12, 13]

При вспучивании различных глин из различных месторождений, преобладающими в составе газов являются H_2O , CO_2 , CO , SO_2 , N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 . Например, состав газа в порах керамзита для каждой глины характеризуется своим набором газов, но он никогда не бывает

однокомпонентным. Это указывает на то, что источником высокотемпературного газа при вспучивании глин являются несколько минеральных компонентов. Сырьем для изготовления керамзитового гравия являются легкоплавкие глины, содержащие 6-12% оксидов железа, 2-3 % щелочных оксидов и 1-3 % тонко распределенных органических примесей [14, 15, 16, 17, 18]. Большинство исследователей керамзитообразования выделяют два основных газообразующих процесса: 1- реакции разложения и восстановления оксидов железа при их взаимодействии с органическими примесями или добавками в глине; 2 - выделение химически связанной воды в глинистых минералах.

Возможность участия химически связанной (конституционной) и не связанной воды при вспучивании глинистых минералов показана во многих работах [18, 19, 20, 21, 22]. Наглядным примером в этом может служить минерал вермикулит. Описание механизмов вспучивания и получение при этом легких пористых наполнителей с теплоизоляционными свойствами приведены в следующих разделах отчета.

1.2 Минерал вермикулит.

вермикулит тебинбулакского месторождения

Вермикулит является одним из распространенных в природе полезных ископаемых, и относится к третьей группе по характеру межслоевых комплексов со структурой типа 2:1 глинистых минералов.

Вермикулит - минерал из группы гидрослюд, образовавшийся под влиянием гидротермальных процессов в коре выветривания из магнезиально-железистых слюд (флогопит, биотит). Благодаря наличию в его структуре изоморфных замещений, химический состав вермикулитов непостоянен и колеблется в следующих пределах: SiO_2 34-42 %; Al_2O_3 6-17 %; Fe_2O_3 3-17 %; FeO 1-3 %; MgO 14-23 %; H_2O 8-20 %. Состав природного вермикулита выражается общей формулой: $(\text{OH})_4(\text{Mg,Ca})/\text{Si}_{8-2x},\text{Al}_{2x}/(\text{Mg,Fe})_6\text{O}_{20}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, где x имеет значение от 1 до 1,4, а y примерно равен 8, Mg^{2+} и Ca^{2+} - обменные

катионы. Вермикулит обладает наибольшей ионообменной способностью среди глинистых минералов благодаря исключительному несовершенству кристаллической решетки в результате изоморфных замещений и неупорядоченности структуры в тетраэдрическом слое. В октаэдрическом слое вермикулита кроме Mg^{2+} могут находиться еще и Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . В тетраэдрическом слое Si^{4+} всегда замещен на Al^{3+} . В результате в силикатном слое имеется избыток отрицательных зарядов, компенсируемых межслоевыми обменными катионами [22, 23, 24].

Структура вермикулита состоит из двух слоев кремнекислородных тетраэдров, повернутых вершинами друг к другу, и одного слоя Mg-O(OH) или Al-O(OH), расположенного между ними. Ионы кислорода, находящиеся в вершинах тетраэдров, связываются с ионами магния, железа (в флогопите, биотите) (Рис. 1.1) (I), (II)), расположенными в шестерной координации в центральном слое. В состав вермикулита входят межслоевые обменные катионы магния, кальция, натрия, и другие, компенсирующие отрицательный заряд решетки, возникший в результате изоморфных замещений, и слои молекул воды.

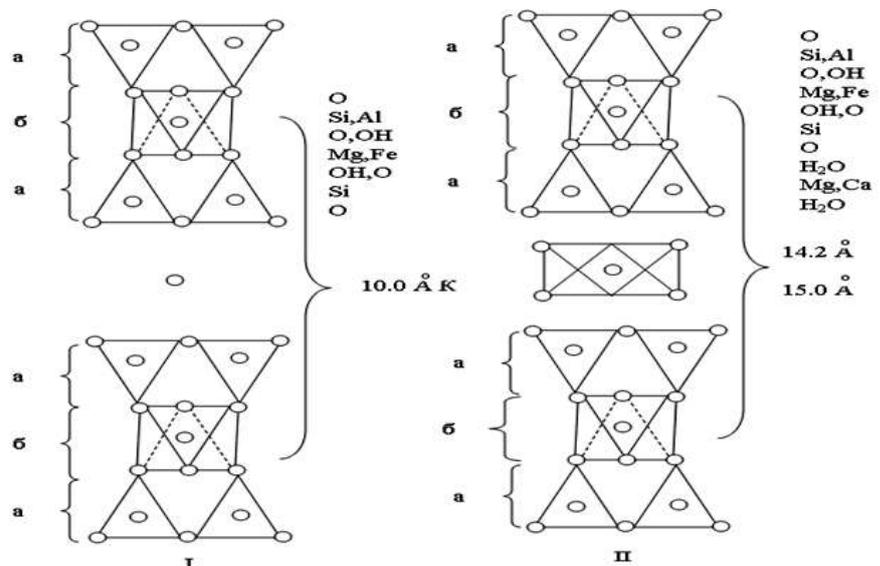


Рис. 1.1 Структура флогопита (I) и вермикулита (II)

Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} с их гидратными оболочками имеют больший радиус, чем замещаемые ими ионы K^+ . Поэтому расстояние между пакетами

(Рис. 1.1 (I, II)) у вермикулита значительно больше, чем у флогопита и биотита.

Считающиеся основой кристаллической структуры минерала вермикулита сдвоенные кремнекислородные цепочки образуют ленточные мотивы (слои), между которыми располагаются цеолитные каналы, содержащие молекулы воды и гидроксильные группы различной степени связанности с молекулами цепочек. Молекулы воды первого типа – это молекулы воды, связанные с координационно-ненасыщенными каналообразующими ионами, а молекулы воды второго типа просто заполняют цеолитные каналы (полости) и не связаны с определенными кристаллографическими местами (так называемая цеолитная вода). По этой причине в кристаллической решетке вермикулита содержится три вида воды: «несвязанная» или цеолитная, «связанная» или адсорбционная и кристаллизационная.

В структуре вермикулита существуют чередующиеся слои различных типов. Силикатные слои (алюмосиликатные) являются талькоподобными. Три атома магния, входящие в формульную единицу, размещаются по триоктаэдрическому мотиву, образуя «бруситовый слой», аналогично тому, как это имеет место в биотитах (флогопитах), производным которых и является вермикулит (Рис.1.1. (I, II)). Связанные друг с другом кремнекислородные тетраэдры образуют непрерывные гексагональные сетки. Две сетки обращены друг к другу таким образом, что вершины тетраэдров «смотрят» внутрь такого двойного слоя. Атомы кислорода, находящиеся в вершинах тетраэдров, связываются с атомами Mg (Fe). Между указанными слоями располагаются также группы гидроксила, связанные только с Mg (Fe), благодаря чему и создается октаэдрическое окружение катиона. За счет такого размещения внутрислоевых октаэдрических катионов образуется весьма прочно связанный силикатный слой, внешние поверхности которого представлены основаниями тетраэдров, образующих гексагональный мотив.

Общеизвестно, что для слюд характерны и широко распространены изоморфные замещения. Это свойственно и вермикулиту, в октаэдрическом слое которого кроме Mg^{2+} могут находиться еще и Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . В тетраэдрическом слое Si^{4+} всегда замещен на Al^{3+} . В результате в силикатном слое имеется избыток отрицательных зарядов, компенсируемых межслоевыми обменными катионами.

Обменные катионы вермикулита, располагающиеся между двумя слоями воды в межпакетном пространстве, легко замещаются на другие. При замене обменных катионов на органические или неорганические происходит образование органопроизводных или, соответственно, неорганических комплексов вермикулита. При этом последние приобретают ряд новых свойств: возрастает сродство к органическим средам, происходит резкое увеличение коэффициента вспучивания и ряд других полезных изменений [20, 23, 24, 25].

Одно из особых свойств минерала вермикулита проявляется при его нагревании. При термообработке в определенных условиях в результате расслаивания слоев этот минерал вспучивается. После охлаждения этот, так называемый вспученный вермикулит, сохраняет приобретенный объем и новую структуру с очень тонкими прослойками воздуха между чешуйками слюды, то есть приобретает значительную пористость. В результате этого обожженный вермикулит приобретает целый ряд полезных свойств - низкую теплопроводность, высокую огнестойкость и хорошую звукопоглощающую способность. Процесс вспучивания минерала вермикулита - это довольно сложный процесс, в котором меняется физическое состояние минерала и, соответственно, физико-технические параметры (таблица 1.1.)

Основные характеристики, которыми обладает минерал вермикулит в вспученном и не вспученных состояниях приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Технические характеристики вермикулитов

Параметр	Единица измерения	Сырой минерал	Вспученный минерал
Плотность	кг/м ³	2400 – 2700	65 – 150
Коэф. теплопроводности (частицы 30-50 мкм)	Вт/м·К	-	0,044 – 0,060
Температура плавления	°С	-	1350
Коэф. темпер. расширения	1/К	-	0,000014
Твердость		1-1,5	-
Токсичность	-	не токсичен	не токсичен
Температура использования	°С	- 260 – 1200	- 260 – 1200
Кислотность	pH	6,8 – 7,0	6,8 – 7,0
Коэф. звукопоглощения (1000 Гц)	-	-	0,7 – 0,8

Причиной вспучивания вермикулита, сопровождающегося значительным увеличением его объема, является термостимулированное образование и последующее выделение паров воды, которые, по мере их накопления между ленточными мотивами, приводят к увеличению среднего расстояния между ними и росту объема всей структуры. Понятно, что все эти процессы – переход воды в пар, работа по расширению водяного пара с одновременными фазовыми и структурными изменениями минерала – связаны с потреблением определенной доли подводимого тепла.

Своеобразие структуры и «богатый» химический состав дает возможности минералу вермикулиту обладать многими полезными свойствами, которые делают его универсальным материалом для многих отраслей экономики. Сферы его применения многообразны и охватывают различные области строительства, промышленности и сельского хозяйства.

Применение вермикулита при огнезащите. При огнезащите строительных конструкций эффективно применяются смеси, строительные растворы, а так же огнезащитные растворы, наполнителем которых является вермикулит.

Широко применяемые в строительстве тонкостенные конструкции из армоцемента, железобетона, металла (своды-оболочки, плиты, фермы и т.п.) в большинстве случаев обладают недостаточной огнестойкостью.

Попеременное нагревание и охлаждение таких конструкций водой в условиях пожара приводит к резкому падению их прочности, большим деформациям, вызывает обрушение.

Как показали испытания, образцы вермикулитового раствора с объемным весом от 500 до 800 кг/куб.м, нагретые до температуры 900-1000°C и помещенные в воду, не растрескиваются и сохраняют достаточную прочность, в то время как образцы из ячеистых бетонов при таких же условиях полностью разрушаются.

Огнезащитная эффективность вермикулитовых растворов в 4 раза выше, чем песчаных.

Предел огнестойкости покрытий и перекрытий, равный 1.5 ч, обеспечивается при толщине слоя вермикулитового раствора 8 мм

Вспучивающиеся огнезащитные сотавы. Свойство вермикулита увеличивать объем при нагревании свыше 150°C, создавая при этом термоизоляционный слой, применяется для создания вспучивающихся огнезащитных покрытий (ВОЗП). При производстве этих покрытий используется тонкодисперсный не вспученный вермикулит.

Эти покрытия наносятся на конструкцию тонким слоем. В процессе эксплуатации они выполняют функции декоративного покрытия. В случае возникновения пожара при действии высоких температур покрытие вспучивается, значительно увеличиваясь в объеме, и образует пористые угольные слои, обладающие низкой теплопроводностью.

В результате проведенных исследований по созданию вспучивающихся огнезащитных покрытий для защиты металлических, деревянных, бетонных и др. конструкций получен целый ряд огнезащитных композиций включающих связующее, вермикулит и ряд добавок.

Плиты вермикулитовые. Особо эффективным противопожарным огнезащитным материалом являются конструкционно-отделочные изделия (плиты) на основе вермикулита и неорганического связующего, которые обладают уникальными огнезащитными свойствами, применяются для

защиты от огня металлических, деревянных конструкций, воздуховодов, кабельной продукции, они обладают упругостью, низкой теплопроводностью. Выполненная из вермикулита огнезащита хорошо сохраняет целостность, отличается высокой трещиностойкостью при пожаре (во время тушения трещины не образуются), при воздействии высоких температур сохраняют свои основные свойства. Изделия представляют собой лёгкие негорючие плиты, не содержащие асбеста, волокон и органических компонентов [57, 61].

Плита вермикулитовая неорганическая огнезащитная-это экологически чистый материал, который одновременно с высокой огнестойкостью сочетает в себе высокие показатели по звукопоглощению, теплоизоляции, а также обладает прекрасными декоративными свойствами с неограниченным сроком эксплуатации. Эти свойства являются большим преимуществом перед другими огнезащитными покрытиями.

Производятся плиты в промышленных условиях методом горячего прессования полусухой массы по технологии и в соответствии с техническими условиями.

Плиты химически нейтральны, инертны, не содержат щелочных примесей, не токсичны, биостойки, не оказывают раздражающего действия на кожу. В обычных условиях эксплуатации (от -50 до 50°C) и в условиях воздействия высоких температур (до 1200°C) не выделяют летучих токсичных веществ, опасных для здоровья человека и окружающей среды. Вермикулитовый материал легко обрабатывается обычными деревообрабатывающими инструментами и быстро монтируется стандартными крепёжными элементами или высокотемпературным клеем АВК.

Поверхность вермикулитовых плит легко окрашивается эмульсионной или любой другой краской, либо облицовывается декоративным пластиком или металлом.

Вермикулитовые плиты являются влагоемким материалом и при намокании незначительно теряют свою механическую прочность. После высыхания плиты ПВВ восстанавливают прежние конструкционные и противопожарные свойства.

В состав плит может входить гидрофобное вещество, благодаря которому полностью ограничивается капиллярное всасывание воды.

Плиты вермикулитовые являются неорганическим материалом и соответствуют противопожарным нормам, что дает возможность использовать их в строительстве, где присутствуют требования противопожарной защиты с показателем огнестойкости до 4-х часов

Огнезащитные штукатурные растворы

Гипсовые и цементные штукатурные растворы с добавлением вермикулита, также являются эффективными огнезащитными покрытиями.

В таблице приведены свойства некоторых строительных изоляций(табл.1.2.).

Таблица 1.2

Свойства некоторых строительных изоляций

Вид изоляции	Объемный вес, кг/куб.м	Толщина, мм	Предел огнестойкости
Цементная плита	250 - 300	40	1 ч 50 мин
Цементная плита с обычной штукатуркой	250 - 300	50	2 ч 35 мин
Кирпич глиняный обыкновенный	1500	120	5 ч 25 мин
Кирпич глиняный обыкновенный с обычной штукатуркой	1500	120	6 ч
Цементно-вермикулитовая штукатурка	500	15	10 ч

По сравнению с обычными (песчаными) строительными растворами, растворы на основе вермикулита имеют в 2-4 раза меньший объемный вес, в 4-6 раз меньший коэффициент теплопроводности и, как следствие, в 3.5-5 раз более высокую огнестойкость. Помимо повышенных теплозащитных и звукопоглощающих функций вермикулитовые штукатурные растворы применяются как огнезащитные, декоративные и пр.

Таблица 1.3

Составы и свойства огнезащитных вермикулитовых строительных растворов

Состав (по объему)	Объемный вес, кг/куб.м	Прочность, кг/кв.см		Толщина слоя, мм
		На сжатие	На изгиб	
Цемент-верм. (1:4)	500	12.5	8.2	13.5
Цемент-верм. (1:6)	450	16.8	11.5	31.2
Цемент-верм. (1:7)	400	10.8	7.8	13.4
Гипс-верм. (1:3)	350	2.5	-	20

Для приготовления указанных составов применяют портландцемент марки не ниже М-400, строительный гипс марки не ниже Г5 и вермикулит фракции 0.6-2 мм. или мелкодисперсный — до 0.6 мм.

Более эффективными огнезащитными свойствами обладают штукатурные смеси на основе вспученного вермикулита и глиноземистого цемента (М-400) с добавлением асбеста.

Такие штукатурные покрытия относятся к группе жаростойких и выдерживают температуры более 800°С, см таблицу:

Состав (по объему) цемент : вермикулит : асбест распушенный	Объемный вес, кг/куб.м	Толщина слоя, мм
1 / 2 / (3-4% от веса цемента)	800 - 900	10 - 13
1 / 1 / (15% от веса цемента)	1100 - 1200	12 - 15

Штукатурные растворы на цементе можно применять как внутри помещений, так и снаружи. Составы и окрасочные композиции на жидком стекле и гипсе — только для внутренних работ, в помещениях с влажностью не более 85%.

Со стороны ряда ученых велись исследования, посвященные разработке и использованию огнезащитных и других типов материалов на основе минерала вермикулита, в том числе К.Н.Дубенецким, С.И.Хвостенковым, Г.В.Геммерлингом, М.С.Хименезом, А.Лефтом, О.Н.Крашенинниковым, Я.А.Ахтямовым, Ю.М.Тихоновым, А.В.Сидоровым, А.С.Макбузовым,

А.Н.Щербиным, А.З.Жуковым, М.Бланезом, А.Н.Нгуеном, А.П.Пожниным, А.И.Кольцовым, Л.Дюлаксом, А.В.Побединским и многими другими. В Узбекистане исследования по минералу вермикулита (месторождение Тебинбулак) проводились П.А.Арифовым и получены ряд результатов, в том числе созданы некоторые типы огне- и теплозащитных материалов.

Изучение состава и свойств минерала вермикулита Тебинбулакского месторождения. Тебинбулакское месторождение вермикулитовой породы, расположено в северной части хребта Султануиздаг, в 70 км к Юго-востоку от г. Нукуса (Каракалпакстан). Общее количество запасов вермикулитовой руды Тебинбулакского месторождения по геологическим подсчетам составляет в пределах миллиона тонн.

Из исследований стало известно, что главным рудным минералом и полезным компонентом Тебинбулакских вермикулитовых руд является минерал вермикулит, содержание которого в исследованных пробах составляет от – 13 до 26%. Тип руды прожилково-вкрапленный. Вмещающие породы представлены в основном пироксеном – до 70%, плагиоклазом – до 10% и роговой обманкой. Из вторичных гипергенных минералов, в основном развиты монтмориллонит, гипс, ангидрит, гидроксиды и оксиды железа.

Результаты химического анализа состава исследуемого вермикулита Тебинбулакского месторождения, проведенного в ГП «Центральная лаборатория» Госкомитета по геологии и минеральным ресурсам Республики Узбекистан, приведены в таблице 1.4. Из этих исследований стало известно что, Тебинбулакский вермикулит содержит примерно в два раза меньше примесей, чем, например, сырье из Инаглинских (Россия) или Каратасских (Казахстан) месторождений (Таблица 1.4)

Таблица 1.4.

Химический состав вермикулитовых проб Тебинбулакского месторождения

№	Содержание оксидов, %										Содержание воды, %
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1 - KB	44,11	0,77	11,62	7,83	4,18	17,68	0,04	13,72	1,65	2,13	14,08
2 - KB	43,72	0,76	11,86	7,98	4,21	17,66	0,03	13,83	1,66	2,14	14,12
3 - BK	38,96	1,77	14,52	11,32	1,33	15,14	0,07	12,36	0,76	3,14	13,24
4 - BK	39,16	1,56	14,38	11,48	1,25	15,19	0,07	12,44	0,74	3,15	13,22
5 - BB	39,63	1,77	16,43	9,67	0,43	15,52	0,05	0,84	2,66	3,47	3,42
6 - BB	39,61	1,78	16,41	9,66	0,41	15,56	0,04	0,78	2,69	3,42	3,38

Примечание: Сокращенные обозначения - ВР – Вермикулитовая руда, ВК – Вермикулитовый концентрат, KB – Кристаллы вермикулита, BB – Вспученный вермикулит

Таблица 1.5.

**Сравнительные данные о химических составах вермикулитов
различных месторождений**

Содержание компонентов	Наименование вермикулита			
	Ковдорский (Россия)	Инаглинский (Россия)	Каратасский (Казахстан)	Тебинбулак- ский (Узбекистан)
SiO ₂	38,62	36,53	49,46	38,96
TiO ₂	0,80	0,58	1,48	1,77
Al ₂ O ₃	12,15	8,87	18,83	14,52
Fe ₂ O ₃	6,29	6,21	9,39	11,32
FeO	0,62	0,81		1,33
MgO	27,26	25,12	5,25	15,14
CaO	1,82	1,01	6,16	12,36
Na ₂ O	сл	0,01	3,75	0,76
K ₂ O	0,44	0,01	2,1	3,14
P ₂ O ₅	-	-	0,44	-
H ₂ O	11,4	10,10		13,24

1.3 Минерал волластонит

Химическая формула волластонита - CaSiO₃, при этом кальций составляет добрую половину массы минерала. Как и большинство цветных металлов, кальций легко присоединяет марганец и железо – благодаря чему меняется внешний вид всего минералах [26].

Чистый беспримесный волластонит бел (но не белоснежен). Железистый минерал буроват, марганцовистый – отликает фиолетовым. Игольчатые агрегаты волластонита, состоящие из тонких волластонитовых кристаллов, напоминают плотные соломенные снопы.

Толщина каждой иглы не превышает двух миллиметров. Хрупкие и ломкие иглы волластонита, упакованные в компактные пучки, под

механическими нагрузками работают как фашина (связка прутьев) и наделяют минерал немалой вязкостью.



Рис.1.2. Минералы волластонита

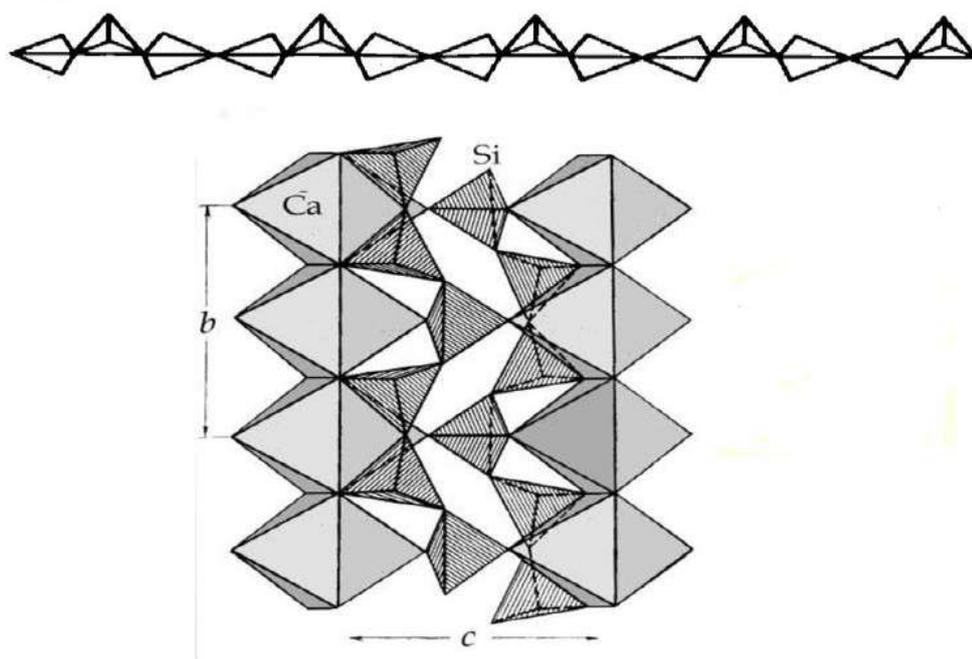


Рис.1.3. Кристаллическое строение минералов волластонита

Склонность волластонита к образованию прозрачных таблитчатых кристаллов наблюдается нечасто. Под лампой кристаллизованный волластонит мерцает, словно старинный китайский фонарик. Достаточно немного ультрафиолета, и минерал светится теплым светом – желтым,

оранжевым, розовым, приглушенным красным. В естественном освещении отсвет волластонита может приобретать перламутровый блеск.

Использование волластонита. Жидкие лакокрасочные материалы с добавлением дробленого волластонита обретают густоту и хорошие кроющие качества. Добавки волластонитовых волокон к резине повышает прочность эластичного материала. Керамика, изготовленная из глины, смешанной с волокнистым минералом, меньше бьется и почти не трескается на морозе.

Конструкционные материалы, выполненные с добавлением волластонита, отличаются повышенной стойкостью к изгибающим нагрузкам. Поэтому для изготовления железобетонных опор высоковольтных линий, мачт освещения, радиоантенн и т.п. используется цементный раствор, замешанный на измельченном волластоните.

Асбест, признанный непригодным для использования в гражданском строительстве, успешно заменяется волластонитом. Шифер, трубы, перегородочные плиты из портланд-цемента с волластонитом ничем не хуже привычных асбоцементных материалов.

Волластонит как элемент покрытия крупных инженерных конструкций хорошо укрывает изделия от проникновения влаги, снижая тем самым скорость коррозии металлов. Волластонитовая взвесь в краске меняет характер окрашенной поверхности, делая ее чуточку шероховатой, матовой, способной к поглощению и рассеиванию электромагнитных волн видимого спектра и радиодиапазона.

Помимо прочего, краска с волластонитом устойчива и к биологическим загрязнителям. На поверхности такого покрытия никогда не селятся плесневые грибки. Именно поэтому важнейшие военные и промышленные сооружения окрашиваются красками с добавлением волластонита.

Использование природного волластонита ограничивается концентрацией примесей в добываемом минерале. Поскольку месторождения волластонита обычно дают сырье, сильно загрязненное посторонними включениями,

промышленность синтезирует волластонит заданных физических параметров.

Синтетический волластонит. Совершенствование технологий привело к революционному снижению себестоимости продукта: сегодня дешевле производить кристаллизованный CaSiO_3 , нежели очищать от примесей волластонит натуральный. Для изготовления синтетического волластонита составляется шихта из окислов кремния, кальция, а также алюминия и натрия. Плавка начинается с разогрева смеси до полутора тысяч градусов. Медленное и длительное (около суток) последующее охлаждение расплава позволяет кристаллизоваться иглам волластонита.

1.4 Жидкое стекло: состав и свойства

Понятие «жидкое стекло» значительно более широкое и включает в себя водные щелочные растворы силикатов, независимо от вида катиона, концентрации кремнезема, его полимерного строения и главное - способа получения таких растворов. Жидкие стекла могут быть калиевые, натриевые, литиевые, а также на основе четвертичного аммония. Область составов жидких стекол включает, наряду с высокощелочными системами, также и высококремнеземистые (полисиликатные) растворы, переходящие, по мере уменьшения щелочности, в область стабилизированных кремнезелей [27, 28].

Растворимые силикаты натрия и калия представляют собой вещества в стеклообразном состоянии, характеризующиеся определенным содержанием и соотношением оксидов - M_2O и SiO_2 , где М - это Na и K, а мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ составляет 2,6-3,5 при содержании SiO_2 69-76 масс. % для натриевого стекла и 65-69 масс. % - для калиевого.

Аморфные порошки гидросиликатов щелочных металлов, выпускаемые за рубежом, характеризуются составами в пределах $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}=2-3,5$ при содержании связанной воды 15-20%.

Порошки гидросиликатов щелочных металлов получают распылительной сушкой концентрированных жидких стекол и

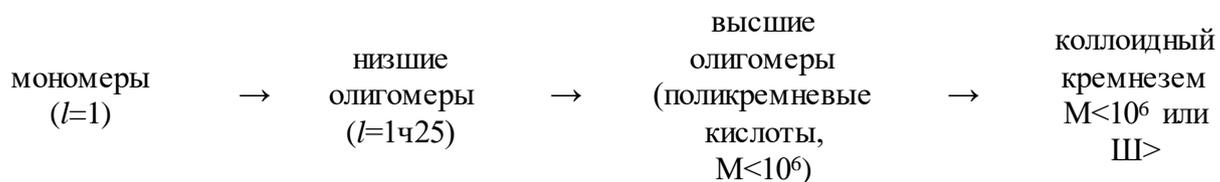
высокотемпературной гидратацией стекловидных силикатов: порошки сыпучи, быстро растворяются в холодной и горячей воде.

Перечисленные выше продукты - жидкие стекла, стекловидные силикаты, гидросиликаты в кристаллическом и аморфном состоянии - являются так называемыми низкомолекулярными силикатами с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}=1/4$. Необходимость улучшения некоторых свойств композиционных материалов на их основе, таких как водостойкость и термические свойства, привели к разработке «высокомолекулярных жидких стекол» - полисиликатов щелочных металлов. К полисиликатам относят силикаты щелочных металлов (силикатный модуль от 4 до 25), представляющие собой переходную область составов от жидких стекол до кремнезелей, стабилизированных щелочью.

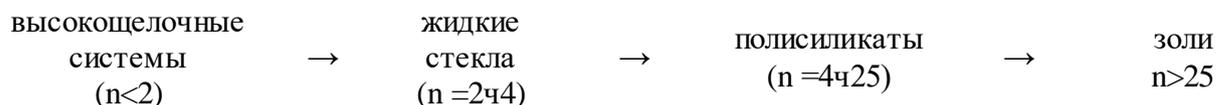
Силикаты органических оснований нашли значительный практический выход в настоящее время и является сравнительно новой области науки о водорастворимых силикатах. Получение этого класса соединений основан, на способности кремнезема растворяться в области рН выше 11,5 в органических основаниях различной природы, прежде всего в четвертичных аммонийных основаниях [28].

По типу и содержанию жидкие стекла - щелочных силикатных растворов весьма обширна. Входящие в эту группу силикатные системы классифицируют по следующим признакам:

- По степени полимерности кремнезема (числу атомов кремния l , образующих систему силоксановых связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ в процессе полимеризации). При полимеризации кремнезема происходит возрастание его молекулярной массы (M), а при высоких степенях полимеризации - увеличение размера (Ш) частиц кремнезема. При определенной степени полимеризации l в щелочных силикатных системах появляется коллоидный кремнезем, как в виде золя, так и в виде высокодисперсного гидратированного кремнезема:

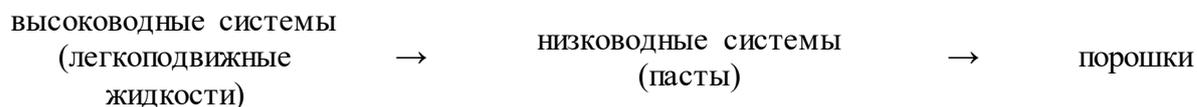


- По химическому составу. По мере возрастания щелочности, характеризующейся отношением SiO_2/M_2O (силикатным модулем системы п) щелочные силикатные системы образуют ряд, соответствующий четырем вышеприведенным формам кремнезема:



По виду катиона жидкие стекла подразделяют на калиевые, натриевые, литиевые и силикаты органических оснований (наиболее распространены силикаты четвертичного аммония). Синтезируют также смешанные жидкие стекла внутри этих четырех групп.

По содержанию воды в силикатных системах различают:



Таким образом, щелочные силикатные системы - жидкие стекла представлены в широком диапазоне составов, характеризующихся разной щелочностью, различной природой катионов (включая органические), различным составом силикат-анионов от мономерных до высокополимерных, присутствием в системе коллоидного кремнезема различных форм, с различным агрегатным состоянием связок от жидкостей до порошков.

Практическое использование жидких стекол осуществляется в трех следующих направлениях:

- самое широко распространённое направление связано с проявлением жидким стеклом вяжущих свойств - способности к самопроизвольному отвердеванию с образованием искусственного силикатного камня. Ещё одной уникальной способностью жидкого стекла являются его высокие адгезионные свойства к подложкам различной химической природы. В этих случаях жидкое стекло играет роль химической связки для склеивания

различных материалов, изготовления покрытий и производства композиционных материалов широкого назначения;

- следующее направление включает применение жидких стекол в качестве источника растворимого кремнезема, т. е. исходного сырьевого компонента для синтеза различных кремнеземсодержащих веществ - силикагеля, белой сажи, цеолитов, катализаторов, золя кремнезема;

- последнее направление относится к применению силикатов щелочных металлов в качестве химических компонентов в составе различных веществ. Это направление предусматривает использование жидкого стекла в синтетических моющих средствах, для отбеливания и окраски тканей, при производстве бумаги.

На сегодняшний день области применения жидких стекол в строительстве и промышленности обширны и включают в себя: производство жароупорных материалов (растворы и бетоны), силикатных лакокрасочных материалов, приготовление инъекционных составов для укрепления грунтов при строительстве, машиностроение (связующие для литейных формовочных смесей и противопожарных красок), производство электросварочных материалов (штучных сварочных электродов и керамических флюсов), производство электросварочных материалов (штучных сварочных электродов и керамических флюсов), силикатных лакокрасочных материалов, приготовление инъекционных составов для укрепления грунтов при строительстве, целлюлозно-бумажную промышленность (пропитка бумажной массы, склеивание), кислотоупорных материалов, катализаторов, цеолитов, силикагеля, белой сажи, синтетических моющих средств, производство электросварочных материалов (штучных сварочных электродов и керамических флюсов), силикатных лакокрасочных материалов, приготовление инъекционных составов для укрепления грунтов при строительстве .

Таким образом, вышеприведенные данные о составах, свойствах и областях применения силикатных растворов и жидких стекол показывают,

что эти материалы все еще представляют огромный интерес для исследователей и обладают большим потенциалом как объект для научных исследований.

1.5. Тепло- и огнезащита строительных конструкций и материалов

Наиболее актуальными задачами современности, как и для Узбекистана, так и для всего мира в сфере обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений остаются [29, 30, 31, 32]:

- повышение пожарной безопасности зданий и сооружений до требуемого стандартами состояния за счет повышения огнестойкости конструкций с использованием различных средств огнезащиты;
- повышение классного разряда конструктивной пожарной безопасности;
- повышение степени пожарной безопасности строительных конструкций за счет использования огнезащитного покрытия с соответствующими показателями надежности и качества (рис. 1.4).

К числу объектов, для которых проблема эффективной огнезащиты имеет особенно важное значение, относятся:

- строительные конструкции с нормируемыми пределами огнестойкости (колонны, балки, ригели, плиты, перекрытия, рамные конструкции);
- огнестойкие и защищенные от воздействия огня воздухо- и газопроводы систем защиты зданий и сооружений;
- различные типы кабельных коммуникаций (силовые, осветительные, контрольные) и кабельные проходки через огнестойкие строительные конструкции;
- объекты и некоторые элементы нефтегазодобывающего нефтехимического комплекса.

Большинство типов строительных конструкций обладают высокой чувствительностью к воздействию огня и температуры. Металлические и

железобетонные конструкции при достижении предельных температур (500°C) теряют свою прочность, при нагревании разрушаются, способствуя распространению огня. Поэтому обеспечение эффективной огне-теплозащиты является на сегодняшний день одной из актуальных задач современности.

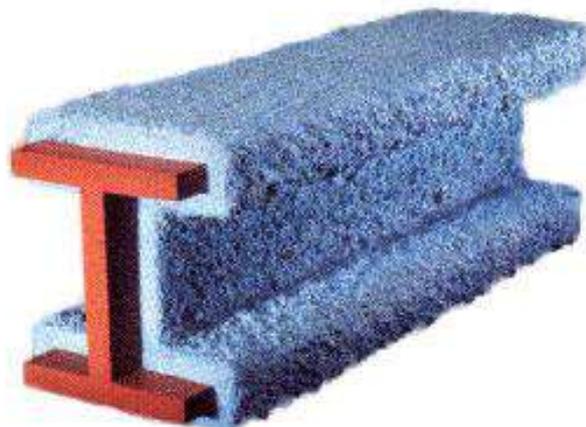


Рис. 1.4. Огнезащита металлической конструкции вспучивающимся теплоизоляционным составом на основе вермикулита и волластонита

Для решения этой задачи необходимо разработать эффективные средства защиты, которые удовлетворяли бы всем современным требованиям безопасности, в частности огне- и теплозащиты, экологии, экономии и эксплуатационным качествам строительных конструкций и элементов зданий.

Известно, что огнезащита предназначена для повышения фактического предела огнестойкости конструкций до требуемых значений, для ограничения предела распространения огня по конструкциям, при этом обращается внимание на сокращение так называемых побочных эффектов (дымообразования и выделения газообразных токсичных веществ). Огнезащита конструкций является составной частью общей системы мероприятий по обеспечению пожарной безопасности и огнестойкости зданий и сооружений. Она направлена на снижение пожарной опасности конструкций, обеспечения их требуемой огнестойкости. В число основных задач огнезащиты входят профилактические мероприятия: предотвращение загорания, прекращение развития в начальной стадии пожара, создание «пассивной» локализации

пожара, ослабление опасных факторов пожара, расширение возможности применения новых прогрессивных проектных решений.

Существуют следующие способы защиты строительных конструкций от огневого воздействия:

- бетонирование, оштукатуривание, обкладка кирпичом;
- облицовка объекта огнезащиты плитными материалами или установка огнезащитных экранов на отnose;
- нанесение на поверхность огнезащитных покрытий (окраска, обмазка, напыление и др.);
- пропитка конструкции огнезащитным составом;
- комбинированный способ, представляющий собой сочетание выше приведенных способов [33, 34].

Одним из основных направлений повышения уровня пожарной безопасности зданий и сооружений, металлических конструкций, кабельных линий, элементов, используемых в помещениях. В большинстве случаев пожарная нагрузка в здании увеличивается за счет применения деревянных конструкций. В условиях пожара распространение огня по этим конструкциям, т.к., они являются горючими, способствует увеличению очага пожара, что затрудняет организацию его тушения и эвакуацию людей из здания.

Эффективность применения вспучивающихся огнезащитных покрытий обусловлена следующими факторами:

- эндотермическим отводом тепла, расходуемого на различные фазовые и химические превращения ингредиентов в процессе образования пенного слоя. Выделяющиеся при этом негорючие и не вредные для окружающей среды газообразные продукты, такие как углекислый газ, азот, пары воды, проходя через нагретые слои формирующегося пенного материала, значительно охлаждают его, отводя тем самым значительную долю энергии;

- термическим сопротивлением образующегося пенококса, зависящим от его теплопроводности, термостабильности, толщины, строения, жесткости, кинетики и условий его получения;

- способностью отражения (поглощения) падающего теплового потока поверхностью образующегося пенококса. Вспененный кокс также ограничивает диффузию летучих продуктов деструкции полимера к пламени и, наоборот, кислорода воздуха к поверхности разлагающегося полимера. Увеличение выхода карбонизированных продуктов и толщины пенослоя уменьшает количество поступающих в зону горения летучих веществ, снижает интенсивность теплового потока к нижележащим слоям покрытия. Увеличение термостойкости кокса приводит к росту температуры его поверхности и способствует повышению затрат на нагрев. Морфология кокса влияет на его теплопроводность, проницаемость, способность к выгоранию и тлению.

Современное строительство зданий и сооружений, особенно, промышленного назначения не обходится без использования металлических конструкций и элементов. Установки и оборудование промышленных объектов в основном изготавливаются из углеродистой стали различных марок, которая отличается высокой теплопроводностью. Это приводит к тому, что в условиях пожара незащищенные металлические конструкции быстро прогреваются до критической для них температуры (500°C). Под воздействием более высоких температур металлические конструкции деформируются, довольно быстро теряют устойчивость и несущую способность. Поэтому обеспечение огнезащиты металлических конструкций является одной из важных задач, которую необходимо решить для повышения огнестойкости зданий и сооружений.

Известно, что защита металлических конструкций зданий и сооружений определяется многими факторами: величиной требуемого предела огнестойкости конструкций; типа защищаемой конструкции и расположения защищаемых поверхностей в пространстве (колонны, стойки, ригеля, балки, связи); вида нагрузки, действующей на конструкцию (статическая,

динамическая); температурно-влажностными условиями эксплуатации и производства работ по огнезащите; степени агрессивности окружающей среды по отношению к огнезащите и материалу конструкции, а также степени агрессивности материала огнезащиты по отношению к металлу; увеличением нагрузки на конструкцию за счет массы огнезащиты; моментами монтажа огнезащиты (во время возведения зданий или их реконструкции); экономическими требованиями к конструкциям [35, 36, 37, 38]:

Способы огнезащиты металлических конструкций, которые применялись, в основном, в XX веке: бетонирование, оштукатуривание, а также отделка их с помощью листовых теплозащитных материалов, трудоемки, они серьезно нагружают конструкцию, что вносит известные ограничения при проектировании и строительстве, включая также и вопросы ухудшения сейсмостойкости этих зданий и сооружений. Вследствие требований современного градостроительства, таких как снижение общего веса конструкций и улучшение дизайна, увеличения степени сейсмостойкости зданий и сооружений, на рынке строительных материалов стали появляться современные огнезащитные материалы: вспучивающиеся краски, лаки, мастики и др., которые постепенно вытесняли громоздкие способы огне и теплозащиты.

Применение современных эффективных вспучивающихся материалов позволили исключить традиционные громоздкие и дорогостоящие способы огнезащиты конструкций, снимая дополнительные нагрузки на конструкции и облегчая их. Облегченные огнезащитные материалы готовятся на основе минеральных и органических связующих с использованием пористых и волокнистых наполнителей и различных специальных добавок, выполняющих различные важные (повышающие адгезию, улучшающие физико-механические свойства и другие) функции.

Современная практика применения огне-теплозащитных покрытий предъявляет к ним более жесткие требования, которые включили в себя широкий спектр параметров: долговечность, тонкослойность, коррозионная

стойкость, звукоизолирующие свойства, сильные адгезионные свойства, эстетичность, вибростойкость, химическая стойкость, стойкость к агрессивным средам, нетоксичность, сейсмостойкость, стойкость к воздействию низких температур, а также малая дымообразующая способность.

В последние десятилетия множество новых огнезащитных покрытий нашло широкое применение для защиты металлоконструкций. Разработано большое число разнообразных составов огнезащитных вспучивающихся покрытий на основе минеральных и органических связующих.

Их наносят на поверхность конструкций из металла тонким слоем толщиной от 1-2 до 5-6 мм. При температурах порядка 200-500°C они начинают вспучиваться и образуют пористый термоизоляционный слой толщиной до 3-4 см и больше. Благодаря образованию пористого слоя с низкой теплопроводностью предотвращается быстрый нагрев защищаемых элементов. Он представляет собой, как правило, многофазную систему из органических и (или) неорганических компонентов. Из минеральных связующих веществ со свойством вспучиваемых составов, где наиболее часто используют растворимое жидкое стекло, представляющее собой водный раствор силиката натрия или калия. Повышение водостойкости растворимого стекла достигается добавками кремнефтористого натрия, портландцемента, молотого доменного шлака и др. Разработаны составы цементно-перлитовых и других типов штукатурок пониженной плотности. Огнезащита с помощью таких облегченных покрытий (плотность 200-300 кг/м³) является эффективным способом повышения огнестойкости конструкций, которые намного больше времени могут выдерживать воздействие высоких температур по сравнению с конструкциями не обработанными вышеуказанными огнестойкими составами [35].

Как уже отмечалось одним из наиболее часто используемым в качестве неорганического вяжущего вещества для получения огнезащитного состава является жидкое стекло, кроме того, широко используются вяжущие составы с примесью фосфатных соединений. Наиболее доступным является натриевое жидкое стекло. Помимо доступности, жидкое стекло обладает

рядом преимуществ перед цементом, фосфатными и другими вяжущими составами. Это отсутствие токсичности, высокая адгезия к стали и способность увеличиваться в объеме при нагреве. Помимо вышеприведенных преимуществ, жидкое стекло (особенно натриевое) имеет ряд недостатков, препятствующих получению эффективных огнезащитных покрытий, которые можно устранить модифицированием химической структуры наружной части указанных покрытий, которые можно осуществить различными способами.

Из работ по созданию пассивных средств огнезащиты особое внимание заслуживают разработки следующих стран производителей: Великобритания, Германия, Нидерланды, США, Япония, Республика Корея, Россия и др.

В настоящее время в России активно и устойчиво внедряется огнезащитная продукция таких фирм-производителей, как «Ассоциация Крилак», «Научно-производственная лаборатория 38080», «Теплоогнезащита» (г. Сергиев Посад), НПП «Техсервисвермикулит» (Челябинск), ООО «ЭнЦентр» «Утро», «НЕОХИМ», «Научный инновационный центр строительства и пожарной безопасности» (Санкт-Петербург) и множества других.

Из Российских разработок в области огнезащитных материалов можно привести следующие: Разработано (Челябинск) вермикулитовое покрытие со связующим из растворимого стекла марки ОПВ-ТСВ и теплоизоляционное напыляемое покрытие (обмазка) на основе легкого вермикулита и модифицированного цементного вяжущего.

Получена огнезащитная мастика «Феникс ПВУ» на основе водной дисперсии синтетического пленкообразователя, предназначенная для заполнения швов и трещин огнезащищенных монолитных и сборных конструкций, герметизации стыков при монтаже огнезащищенных изделий. Разработанный терморасширяющийся огнезащитный состав на водной основе «Феникс СЕ» предназначен для огнезащиты кабельной продукции, а также для защиты стальных конструкций. Огнезащитный терморасширяющийся состав «Феникс СТВ» на водной основе предназначен для эффективной огнезащиты стальных строительных конструкций. «Феникс СТВ» целесообразно приме-

нять на действующих предприятиях с постоянным пребыванием людей и повышенными требованиями по взрывопожарной безопасности, в помещениях с ограниченной вентиляцией и особыми санитарно-эпидемиологическими требованиями.

На основе жидкого стекла в России разработано несколько типов огнезащитных обмазок: ОФП-ММ, ОФП-МВ, ОФП-10, ОФП-11 и множество других составов. Эти составы отличаются, в основном, различными видами наполнителей, добавок и отвердителей. Они имеют низкую среднюю плотность, низкий коэффициент теплопроводности, обладают высокими огнезащитными свойствами [39, 40, 41].

Анализ литературных источников показывает, что в последние годы прослеживается тенденция повышения интереса к созданию огнезащитных составов для строительных конструкций, в которых эффект достигается за счет:

- высокотемпературных неорганических связующих: алюмофосфатных, алюмоборфосфатных, алюмохромфосфатных и других, совместимых с такими компонентами как двуокись титана, оксид магния, двуокись кремния, гидроксид алюминия;
- высокотемпературных органических связующих;
- мочевиноформальдегидных или мочевиномеламиноформальдегидных смол;
- антипиренов: полифосфата аммония, алкилфосфоновых кислот и др.;
- специальных вспучивающихся компонентов - оксидированного графита, отходов полистирола и др.

Значительную группу огнезащитных покрытий составляют составы на основе фосфатных вяжущих, минеральных пористых заполнителей и волокнистых материалов. Содержание фосфатного вяжущего в них находится в пределах от 16 до 85 %. Расход вяжущего определяется видом наполнителя и его пористостью.

Для повышения огнестойкости металлических строительных конструкций разработаны огнезащитные покрытия на основе силикофосфатного связующего

ЭСМА (ТУ ОЯД.503-091-92) и ОЗС-МВ (ТУ 09.093-92), а также фосфатные покрытия ОФП-43 11 и ОФП-ММ. Механизм огнезащитного эффекта покрытия заключается в том, что при действии высоких температур они образуют теплоизоляционные пенопокрытия. Это происходит, в частности, за счет введения в состав твердых солей ортофосфорной кислоты, которые, взаимодействуя с оксидом алюминия, входящего в состав перлита, образуют ряд фосфатных солей.

Во множествах разработках для улучшения теплоизоляционных свойств огнезащитных покрытий в исходный состав введены вспученный перлит, вермикулит, полые фосфатные микросферы, отходы пенополиуретана и пенополистирола, асбестовые, каолиновые, минеральные и стеклянные волокна и другие наполнители. Полые фосфатные микросферы повышают механическую прочность за счет создания в покрытии жесткого скелета и обеспечивают высокие теплофизические характеристики покрытия. В сочетании с термообработкой тонкомолотой смеси глины и фосфатного связующего получается однородный материал, характеризующийся меньшим количеством внутренних напряжений, а также позволяющий снизить содержание в составе фосфатного связующего и оксидов двухвалентных металлов. В качестве волокнистых наполнителей используют асбест хризолитовый, минеральную вату и стекловолокна. Добавки глинозема, шамота, магнезита, молотого доменного шлака повышают огнеупорность и снижают усадку огнезащитного состава.

Английскими специалистами (фирма NuUifire Ltd., Великобритания) разработан ряд огнезащитных вспучивающихся покрытий, на водной основе, для нанесения покрытия на стальные строительные конструкции. Например, System-S607-является малотоксичным, характеризуется низкой интенсивностью выделения запахов, безопасностью в обращении и поэтому может беспрепятственно использоваться на предприятиях пищевой и других типов промышленности. С его помощью обеспечивается предел огнестойкости конструкций до 90 минут. Покрытие наносится на защищаемую поверхность

путем набрызгивания, либо с помощью малярного валика и кисти. Каждый слой обеспечивает предел огнестойкости по 30 минут.

Можно привести работы следующих фирм производителей из Германии:

- фирма «AEG Isolier-und Kunststoff GmbH» производит огнезащитные покрытия на основе стеклохолста, вспучивающегося под действием температуры;

Также, в США, разработано эффективное огнезащитное покрытие для несущих строительных конструкций, которое наносится набрызгом на их поверхности и состоит из инертных теплоизоляционных материалов толщиной от 16 мм до 32 мм, что достаточно для обеспечения предела огнестойкости конструкций - 1 час. Средняя плотность изменяется от 0,5 г/см³ до 1,9 г/см³. В состав огнезащитных покрытия входят следующие компоненты:

- специальный сорт цемента;
- эмульгирующая смола;
- смесь, состоящая из 15-85 % порошка гидроксида алюминия и 85-15 % карбоната, разлагающегося при температуре от 300 до 1000°С;
- легковесный наполнитель.

В Европейских странах, особенно в Германии, среди огнетеплозащитных покрытий особое место занимают составы на основе поликарбонатных смол, способные эффективно защищать металлические изделия от воздействия огня. Нанесенные на поверхность изделия они, в случае возгорания, вспучиваются. При этом образуются пористые слои покрытия, составляющие взаимосвязанный слой теплоизоляции, защищающей от воздействия высокой температуры основной материал изделия. Кроме этого используется силиконовое сырье для создания новых, отвечающих современным Европейским требованиям огнезащитных и теплоизолирующих покрытий для нанесения на различные поверхности [42, 43, 44, 45].

Одним из перспективных направлений в области создания эффективных средств огнезащиты являются исследования с применением наночастиц. Разработки в этом направлении ведутся в Национальной академии службы

полицей Китая. Исследовательским центром противопожарных технологий Китая разработана вспучивающаяся мастика, обладающая высокой огнестойкостью. В этих исследованиях в качестве добавок, применяют углеродные нанотрубки и стеклосферы - полые стеклянные микрошарики. Американские ученые из Техасского университета и колледжа Стейтона разработали покрытия на основе хитозана и наночастиц глины. Также ученые из Франции, Германии, Нидерландов и Великобритании разработали новый класс наноструктурированных огнезащитных композитных покрытий, состоящих из мельчайших слоев полисахаридов, покрытых наночастицами веществ на минеральной или биологической основе [45, 46, 47, 48, 49, 50].

Кроме преимуществ (сравнительно низкой стоимости из-за меньшего расхода, а также технологичности применения) вспучивающихся покрытий свойственны некоторые недостатки. Например, способность адсорбировать влагу, приводящая к коррозии металла конструкции и ухудшению свойств самого покрытия, а также наличие благоприятной среды для развития внутри слоя вспучивающихся красок колоний микроорганизмов.

Вышеприведенный анализ научных достижений в области создания огнезащитных покрытий показал, что процесс создания таких средств происходит постоянно, так как каждое из средств обладает своими положительными и отрицательными свойствами и показателями, которые совершенствуются и развиваются в отношении следующих главных критериев: эффективность огнезащиты, долговечность в условиях эксплуатации и стоимость.

ГЛАВА II. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

2.1 Особенности структуры пористых дисперсных систем с вермикулитом

Для получения материалов с теплоизоляционными свойствами с заранее заданной пористой структурой нужной степени — применяют разнообразные способы в зависимости от вида исходного сырья и заданных свойств изделий. К основным способам поризации материалов с приданием им теплозащитных свойств относятся следующие: газообразования, пенообразования, повышенного водозатворения, распушения и вспучивания [12, 13, 14, 15, 16]. Остановимся более подробно на некоторых из них, так как структура (геометрические характеристики) конечной матрицы сильно зависит от способа получения пор в системе.

Способ вспучивания заключается в нагревании до высоких температур некоторых горных пород: перлит и обсидиан, вермикулит, некоторые разновидности глин, в особенности, содержащие легкоплавкую закись железа. Из сырья, в нашем случае минерал вермикулита, выделяются газы или водяные пары главным образом в связи с отделением химически связанной или цеолитной воды. Вспученные сырьевые материалы образуют соответствующие высокопористые теплоизоляционные среды. В результате появления пор с газовой фазой увеличивается ее объем, образуя дисперсную системы - воздух в «жидкости», после дальнейшей технологической обработки получается твердая среда, которая используется в различных изоляционных материалах.

Широкое применение получил также способ газообразования. Сущность способа газообразования основана на введении в сырьевую смесь компонентов, которые вызывают химические реакции с выделением в больших количествах газовой фазы. Газообразование имеет разновидности

различающиеся по следующим признакам: процесса газообразования; виду газообразователя; температуре газообразования и вспучивания массы.

Газы, стремясь выйти из твердеющей пластической массы, образуют пористую структуру материала - газобетона, газосиликата, газокерамики. В этом способе формируется ячеистая структура, общий объем пористости, которой зависит от количества образованного, или введенного и удержанного массой газообразного компонента. Реологические характеристики, подвергающиеся поризации систем имеет решающее влияние на показатели пористости.

Вермикулит является единственным материалом вспучивание, которого происходит без его перехода в пластично-вязкое состояние. При этом образуется пластинчатая пористость за счет раздвижки пластинок слюды межпакетной водой, переходящей в парообразное состояние при нагревании частиц вермикулита до высоких температур.

Как было отмечено выше геометрических характеристик зернистого слоя имеет существенное значение для его гидродинамики. Поток, обтекающий решетку шаров, оказывает на нее силовое воздействие, равное гидравлическому сопротивлению слоя, определяет интенсивность тепло- и массообменных процессов. Разнообразие процессов взаимодействия потока с решеткой требует рассмотрения различных относительных сечений взаимодействия. Основными геометрическими параметрами зернистого слоя являются: диаметр частицы d и объемная концентрация твердой фазы τ . Объемная доля пустот в слое определяет пористость $\varepsilon=1-\tau$. Среднее относительное проходное сечение, равное величине ε , определяет среднюю расходную скорость v минимальное проходное сечение ψ - гидравлическое сопротивление частицы; среднее по поверхности шара сечение ϕ среднюю по поверхности скорость обтекания шара v_c .

Если скорость в пустом сечении обозначить через v_0 то имеет место связь: $v_0=\varepsilon v$. В обычных условиях зернистые слои являются плотными, т.е. такими, в которых каждая частица имеет некоторое число N контактов с

соседями, обеспечивающих ее неподвижность и устойчивость. Очевидно, что минимально возможное значение координационного числа 4. Однако возможны ситуации, когда зернистый слой образует практически устойчивую решетку шаров, будучи неплотным. В таких случаях зернистая среда дополнительно характеризуется средним расстоянием между поверхностями ближайших частиц l .

Далее в наших рассуждениях мы используем модельный подход предложенный Калдыбековой. Зная массовую концентрацию порообразователя, в нашем случае вода, в материале C_p и массовую концентрацию структурообразующего материала C_m , плотности порообразователя и структурообразующего вещества ρ_p и ρ_m соответственно пористость образующегося материала можно рассчитать по уравнению:

$$\varepsilon = \frac{C_p / \rho_p}{C_p / \rho_p + C_m / \rho_m} \quad (2.1.)$$

Одной из возможных вариантов использования вспученного вермикулита в качестве изоляционного материала является получение теплоизоляционных засыпок, пористость которых и ее характеристики зависят от пористости используемых зерен, размера этих зерен и их гранулометрического состава. Такой способ неплотной упаковки основан на свойстве сворачиваемости - на перепутывании волокон и удержании приданной изделию формы за счет трения и зацепления волокон между собой. В случае применения вермикулита преимуществом является увеличение общей пористости, применением моно фракционного состава зерен, а уменьшение характерного размера пор снижением их среднего размера.

Мы выделяем два основных типа упаковки: регулярная и случайная при таком способе изготовления высокопористых материалов, где общая пористость зависит от типа упаковки. Для зернистых моно фракционных материалов регулярная упаковка наиболее характерна и как правило,

реализуется один из трех типов упаковки: октаэдрический, тетраэдрический и ромбоэдрический.

Приводимые в литературе данные о концентрации твердой фазы в упорядоченных упаковках типа кубической, максимально плотной и т.д. относятся к случаю, когда можно пренебречь влиянием ограничивающих стенок на концентрацию, т.е. для бесконечно больших объемов упаковки. Между тем на практике возникает необходимость правильной укладки шаров в относительно небольших объемах, например, между двумя пористыми стенками. Будем предполагать в дальнейшем число рядов шаров конечным только по одной координате выбирая соответствующим образом расчетные ячейки. Рассмотрим четыре типа регулярных упаковок: кубическую, октаэдрическую, тетраэдрическую и ромбоэдрическую. Эти названия не всегда совпадают с приводимыми в литературе, так как даны не по кристаллографической терминологии, а по виду элементарных ячеек, образованных линиями, соединяющими центры соседних шаров. Вторая и третья из названных упаковок дают в бесконечном объеме максимально возможную концентрацию твердой фазы $\tau \sim 0.74$. [61,75].

Рассмотрим каждую упаковку в отдельности. Пусть h -расстояние по оси z между центрами соседних слоев шаров; H -расстояние между пористыми стенками; r -радиус шара.

а) Кубическая упаковка. В этом случае $h=2r$, и, если число слоев шаров; стенками k то $H=2rk$. Объем расчетной ячейки и $V=(2r)^2H=8r^3k$, откуда $\tau =4\pi r^3k/(38r^3k)$ в эту величину не входит число слоев k , что показывает постоянство концентрации кубической упаковки независимо от занимаемого ею объема. Это естественная упаковка, на которую в прямоугольной системе координат не оказывают влияния стенки и которая дает минимальную концентрацию.

б) Октаэдрическая упаковка. В расчетной ячейке, как нетрудно убедиться, находится k шаров, т.е. $V=4\pi r^3k/3$. Из этих рассуждений получаем, что $h=r(2)^{0.5}$ и $H=2r(1+(k-1)/(2)^{0.5})$. Следовательно, $V=8r^3(1+(k-1)/(2)^{0.5})$ или

при $k=1$ $\tau = \pi/6$, т.е. равна концентрации кубической упаковки, а при $k \rightarrow \infty$ $\tau = \pi/(3(2)^{0.5})$ что соответствует максимально плотной упаковке.

Учитывая, что объемная доля пустот в слое определяет пористость $\varepsilon = 1 - \tau$ для октаэдрической, тетраэдрической и ромбоэдрической упаковки удельная пористость слоя в зависимости от числа слоев зерен на единицу толщины материала- k , определяется соответственно по формулам [2.2]:

$$\varepsilon = 1 - \pi k (3\sqrt{2}(\sqrt{2} - 1 + k))^{-1} \quad (2.2)$$

$$\varepsilon = 1 - \pi k \left(3 \sqrt[2]{2 \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 + k \right)} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

$$\varepsilon = 1 - \pi k (3\sqrt{3}(2\sqrt{3} - 1 + k))^{-1} \quad (2.4)$$

При производстве теплоизоляционных и акустических изделий широко используется способ контактного омоноличивания. Контактное омоноличивание заключается в связывании волокнистых или зернистых материалов в местах их контакта с помощью тонких прослоек цементного или глиняного теста, водных растворов полимеров. Затем осуществляют легкое прессование, что приводит к возрастанию точек контакта зерен.

В отличие от контактного, объемное омоноличивание основано на полном заполнении межзерновых пустот связующим. Для примера, для создания достаточно легких материалов применяют при этом способе высокопористые наполнители с оптимальным зерновым составом- перлит, вермикулит и др. В качестве связующих используют жидкотекучие композиции (обычно в виде водных растворов) полимеров, цемента, глины, растворимого стекла.

Другим эффективным методом искусственного повышения пористости является применение поризованного связующего. В этом случае получают общее выражение пористости складывающейся из пористости зерен и пористости связующего:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \varepsilon_s \quad (2.5)$$

Таким образом, манипулируя комбинированными структурами, получают высокопористые изделия с различными видами пористости: волокнисто-ячеистой, зернисто-ячеистой, волокнисто-ячеисто-капиллярной. Целью создания комбинированных структур является увеличение общей пористости изделий, повышение их прочностных показателей при изгибе.

Поэтому описание структуры пористого материала на основе вермикулита требует применения динамических моделей. Таким образом, пористости материала от времени с учетом ε_0 - начальной пористости материала до процесса вспучивания, ε_1 - «ресурс» пористости, вызванной переориентацией пластинок слюды, τ - характерное время интенсивного вспучивания, определяющееся интенсивностью теплового режима при вспучивании вермикулита можно описывать функцией:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_1 \left(1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)^{-1} \quad (2.6)$$

Приведенная модель будет применена нами при оптимизации технологического режима вспучивания вермикулита имеющих большие перспективы использования в качестве теплоизоляционного материала.

2.2 Получение тонкодисперсных компонентов и их гранулометрические исследования

Получение компонентов в тонкодисперсной форме, как огнестойкого и теплоизоляционного наполнителя, представляется крайне важным, поскольку тонкодисперсная фракция более равномерно распределяется в связующей компоненте, тем самым позволяя получать гомогенные составы на их основе. Такие составы позволяют надежно покрыть всю защищаемую поверхность, не образуя незащищенные области без частиц минерального сырья. Это обстоятельство заметно увеличивает теплозащитные свойства составов, используемых для защиты от тепловых воздействий различных строительных конструкций и материалов. Не маловажным представляется и тот факт, что

при изготовлении различных лакокрасочных материалов более мелкая минеральная фракция намного дольше сохраняется во взвешенном состоянии, гарантируя сохранность товарных качеств материала в течение длительного времени. При этом частицы зерен минерала не должны терять пористость (например, за счет влагопоглощения) и вместе с этим не должны ухудшаться теплофизические качества получаемого материала на его основе.

Для нахождения оптимальных значений для минерального сырья (вермикулит, каолин, волластонит и др.) с целью повышения эффективности его применения в теплозащитных составах исследованы порошки, полученные ультразвуковым воздействием в течение от 1 до 60 минут, без и в среде кислотных и щелочных активаторов для изменения их физико-химических свойств.

В качестве исходного материала для этих исследований выбрана дисперсная фракция с размерами зерен ≤ 160 мкм, полученная механическим способом.

Например, дисперсная фракция сырой породы вермикулита имеет в основе своей массы (около 80%) размеры зерен от 20-40 мкм до 160 мкм. Порошки с такими размерами зерен с одной стороны не позволяют частицам относительно долгое время находиться во взвешенном состоянии, а с другой, такие частицы не утрачивают способность к активному вспучиванию, в отличие от частиц субмикронных или нано размеров. Поэтому в данной части работы решается задача оптимизирования трех параметров: размеры частиц, способность к вспучиванию и стабильность дисперсии.

Проведены исследования влияния ультразвука на эффективность диспергирования, а также влияния на происходящие процессы при диспергировании минерального сырья (вермикулит, каолин, волластонит и др.) в целом. Велись исследования по разработке эффективного способа получения наноразмерных частиц минерального сырья в частности минерала вермикулита.

Ультразвук, как мощный источник высоких энергий, является одним из широко применяемых методов воздействия на материал, в целях исследования или изменения каких-либо параметров этих материалов. Физическая сущность действия ультразвука сводится к образованию кавитационных пузырьков в исследуемых системах, разрыв которых приводит к развитию огромных давлений, являющихся источником мощного воздействия и интенсификации физико-химических процессов. К таким воздействиям относятся: ударная волна, температурные влияния, электрические и фотохимические явления, способствующие механическому разрушению, разрыву химических, молекулярных и надмолекулярных связей различного рода веществ и дисперсных систем.

Дисперсность, являясь одним из основных характеристик для минерального сырья, является также эффективным инструментом регулирования их свойств, поскольку многие вещества в тонкодисперсных и особенно в ультрадисперсных и нано состояниях проявляют особые свойства, которые в грубодисперсных состояниях не наблюдаются.

Частицы МС были получены в достаточно широком интервале размеров методом акустического диспергирования. Размеры частиц порошкового продукта составляли интервал от 1-2 до 120-160 мкм. Такое относительно тонкое измельчение минеральной породы преследует несколько целей. Во-первых, это положительно сказывается на декоративных и адгезионных качествах смеси при последующем использовании или нанесении на различные поверхности. Во-вторых, так как процентное содержание вермикулитового концентрата в смеси сравнительно невелико, достигается более равномерное распределение термостойкого слоя при нанесении подготовленной к употреблению смеси на поверхность [57, 64].

На этом этапе исследований после грубого и тонкого измельчения минерального сырья проведено ситовое разделение на различные фракции (таблице 2.1). Эти фракции в дальнейшем, в зависимости от размера зерен использованы для получения различных типов материалов (тонкослойная

теплоизоляция, теплоизоляционные плиточные материалы и сухие теплоизоляционные смеси), часть результатов исследований которых приведены в следующем разделе отчета.

Таблица 2.1

Полученные различные фракции диспергированных вермикулитов, каолина и волластонита

Фракция №	1	2	3	4	5	6
Размер зерен мм	3,0-4,0	0,5-1,0	0,25-0,50	0,16-0,25	≤0,250	≤0,160

Далее фракция №6 (таблицы 2.1) использована для получения с высоким выходом тонко и ультрадисперсных частиц минерального сырья с применением ультразвука и активаторов. В результате ряда проведенных экспериментов по измельчению МС с помощью ультразвука показана его эффективность. В этих и других проведенных нами экспериментах высокая степень дисперсности МС достигался путем воздействия на материал акустического поля, в интервале частот от 22–44 кГц, с помощью ультразвуковых генераторов УЗДН-2Т и УЗГ 3-4.

Следует отметить, что основное отличие ультразвукового метода измельчения минеральной породы от традиционного механического (шаровыми мельницами) состоит в том, что ультразвуковое диспергирование позволяет получать минеральные частицы с размерами зерен 1 мкм и меньше с относительно большим процентным выходом. В то время, как при механическом измельчении в шаровых мельницах (обычные) и пальчиковых дезинтеграторах, в большинстве случаев, около 50 % всех частиц имеют относительно большие размеры. Второе отличие состоит в значительном сокращении продолжительности процесса измельчения. Сравнение акустического и механического способа измельчения показало, что при одинаковом выходе определенной диспергированной фракции минерала, механическая оттирка продолжается 40-80 минут, а при акустическом воздействии время процесса измельчения сокращается на 10-15 %. Третье отличие состоит в том, что ультразвуковое диспергирование породы

осуществляется не как механическое размалывание и перемешивание всех минеральных частиц, а как избирательное силовое воздействие на границу сращивания минеральных зерен, которое разрушает, в первую очередь, сложные составные агрегаты. При этом происходят разрывы связей, скрепляющих зерна минералов. Сами зерна этих минералов определенное время сохраняются без разрушения, т.к. их прочность превышает прочность сил меж зерновых связей. Следовательно, контролируя время действия акустических полей, можно направить ультразвуковое силовое воздействие на диспергирование сложных минеральных агрегатов с образованием более мелких частиц МС.

Для более эффективного использования акустической мощности при ультразвуковом измельчении готовится специальная пульпа - взвесь минеральных частиц вермикулита в воде при весовых соотношениях «жидкость: твердое тело» (1-20):(0,01-1) соответственно.

Таблица 2.2

Распределение по размерам частиц минерального сырья (вермикулит, каолин и волластонит) до и после ультразвукового диспергирования

Размеры частиц МС, мкм	Содержание частиц вермикулита, %				
	Исходное состояние	1 мин.	15 мин.	30 мин.	60 мин.
160-100	55-60	55-60	50-55	40-45	30-40
140-100	25-30	25-30	25-30	20-30	25-30
100-10	30-40	30-40	30-40	30-40	30-45
60-20	20-25	20-25	20-25	20-30	20-30
20-10	10-12	10-12	12-15	12-15	15-20
10-8	8-10	8-11	8-10	8-12	10-12

Предварительные эксперименты по акустическому воздействию на минерал вермикулит с помощью различных вибраторов, колеблющихся в относительно широком интервале частот (20-24 кГц), показали, что при развиваемой ими акустической мощности около 1,0-1,2 кВт/кг наиболее эффективное диспергирование имеет место при работе в интервале 21,6-22,2 кГц.

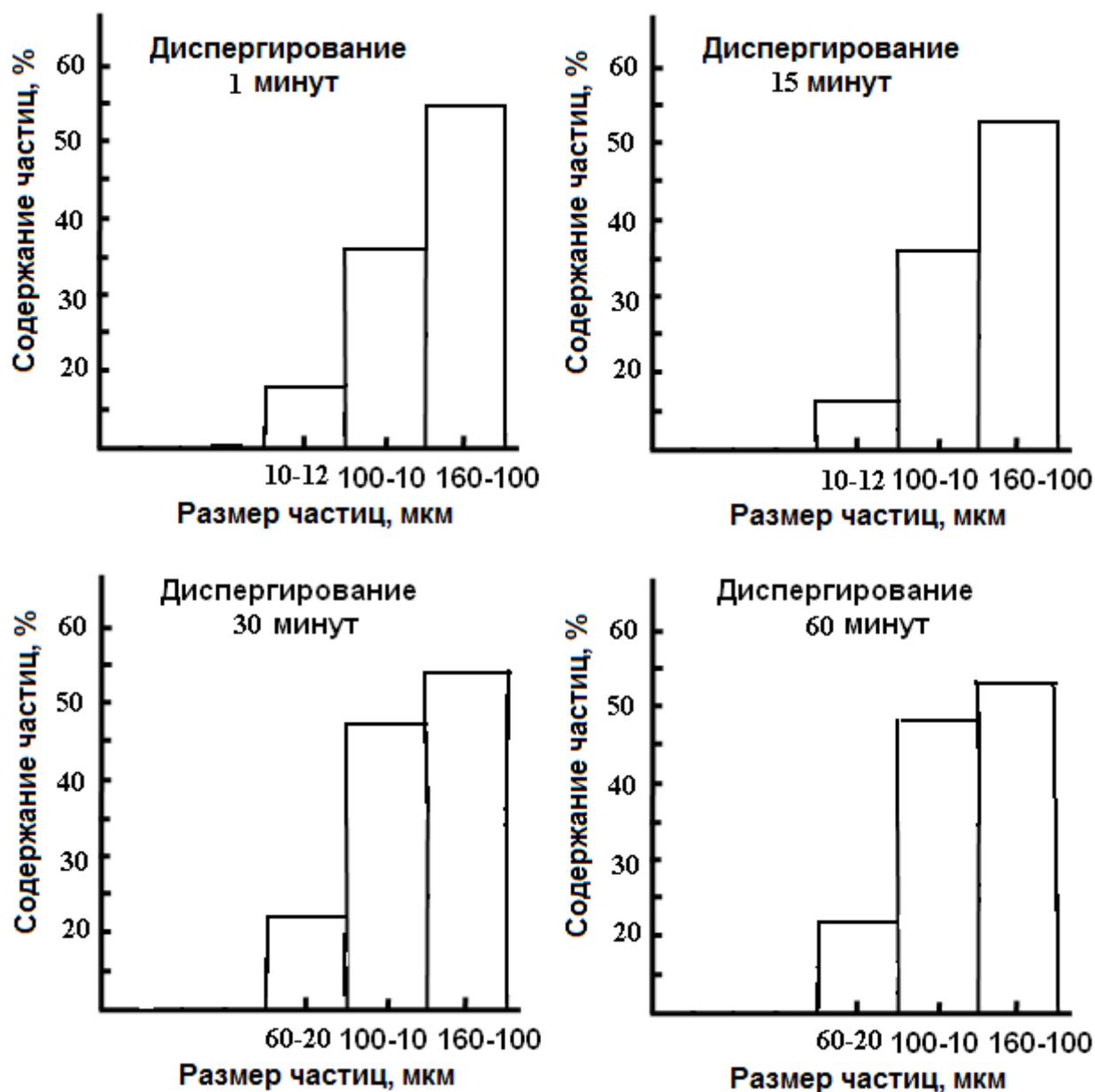


Рис. 2.1. Гистограммы размеров частиц минерала вермикулита при различном времени диспергирования

Электронно-микроскопические исследования минеральных порошков, полученных измельчением на указанных частотах, не позволили отдать предпочтение какой-то определенной частоте, поскольку полученные порошки при одинаковом времени воздействия имели практически одинаковый гранулярный состав. Не менее важным параметром оказалось время воздействия акустического поля на пульпу (Таблица 2.1). Распределение по размерам частиц минерала вермикулита до и после

ультразвукового диспергирования (фракция ≤ 160 мкм) можно увидеть и на примере гистограмм которые приведены на рис. 2.1.

Гранулометрический анализ таких относительно «крупных» порошков вермикулита также делался на основе подсчета частиц различных размеров по фотографиям, полученными электронной микроскопией. Наиболее характерные размеры вермикулитового порошка, используемого далее при разработке различных огнезащитных составов, приведены на рис. 2.2. Масштабный отрезок на фотографиях имеет размер 50 и 100 мкм [56, 60, 65]

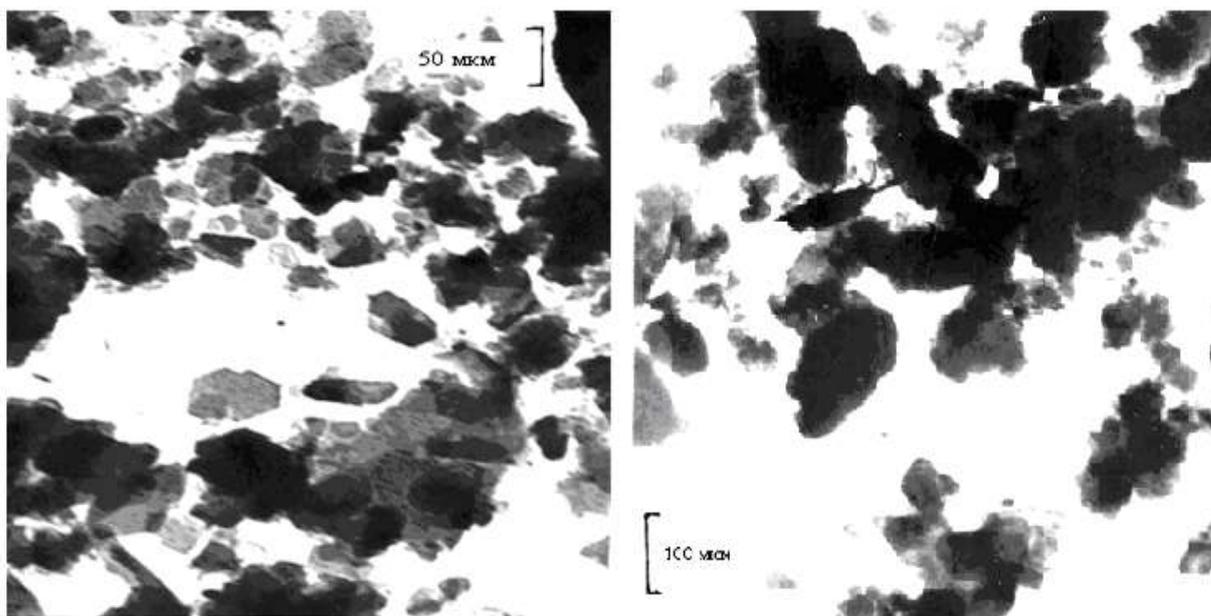


Рис. 2.2. Фотоснимки частиц диспергированных вермикулитов акустическим методом

Большие темные области на фото, как правило, представляют собой не отдельные частицы, а являются нагромождением нескольких более мелких частиц, расположенных друг на друге, что хорошо видно при большом увеличении.

Набор магнитострикционных преобразователей (вибраторов) позволял работать с сырой породой в достаточно широком интервале частот - от 16 до 24 кГц. Однако эффективная работа каждого из вибраторов возможна лишь в очень узком частотном интервале Δf , порядка десятка Гц. Причем сама резонансная частота $f_{рез}$, на которой работает преобразователь (вибратор), например 21,6 кГц, в процессе работы не постоянна, а зависит от условий

эксплуатации - температуры, величины нагрузки (массы диспергируемого материала), соотношения воды и минеральной породы в пульпе, величины выходных параметров генератора (ток, напряжение) и др. Поэтому рабочую частоту, как показали эксперименты, необходимо подстраивать к частоте резонанса $f_{рез}$ каждые 3-5 минут. Только в этом случае имеет место удовлетворительная воспроизводимость результатов диспергирования и становится возможным сделать определенные их обобщения.

Исследования по оптимизации температурных режимов процесса диспергирования показали следующие результаты. При излишне высоком охлаждении акустической ванны, в которой происходит диспергирование материала, интенсивность процесса измельчения заметно снижается, очевидно потому, что уменьшается роль температуры как интенсификатора происходящих в пульпе физико-химических процессов. Опытным путем было установлено, что оптимальные температуры, при которых процесс измельчения породы под действием акустического поля идет достаточно эффективно, и вместе с тем, рабочие элементы магнитострикционных преобразователей (вибраторов) находятся в приемлемом для длительной работы температурном режиме, находятся в интервале 40-50°C.

Для увеличения эффективности процесса измельчения породы с помощью ультразвуковых полей были апробированы несколько кислых и щелочных активаторов, вводимых в небольших количествах в диспергируемую среду. Основное позитивное действие таких активаторов состоит в том, что меняя электрохимическое состояние поверхности измельчаемых материалов, они позволяют жидкости (в нашем случае - воде) более эффективно и на большие глубины проникать (по микротрещинам, порам, дислокациям, дефектам и другим нарушениям структуры материала) внутрь минеральных зерен. В этом случае взрывное воздействие акустических волн происходит намного масштабнее и эффективнее, нежели в отсутствие активаторов. Использовался целый ряд соединений, таких как HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $NaCl$, KCl , $NaHSO_3$, Na_2SO_4 , $ZnSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, Na_3PO_4 ,

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , KOH . Проведены исследования влияния от процентного содержания реагента и времени обработки на эффективность УЗВ диспергирования МС вышеприведенными реагентами. Наиболее заметны влияния на степени диспергирования минерала вермикулита реагентов, которые приведены в таблице 2.2. Сравнение данных таблиц 2.1. и 2.2 показывают, что при использовании реагентов H_3PO_4 , HNO_3 , NaOH , KOH , Na_2SiO_3 наблюдается заметное повышение степени диспергирования МС на одном и том же промежутке времени обработки.

Однако, из исследований стало ясно, что при обработках вышеприведенными кислотами фракций минерала вермикулита с относительно крупными частицами зерен (в нашем случае зерна $\approx 3-4$ мм) происходит частичное разрушение кристаллической структуры из-за химического взаимодействия кислотного реагента с частями кристаллической структуры минерала вермикулита. При более высокодисперсных фракциях вермикулита кислотная обработка почти полностью изменяет физическое состояние и химический состав минерала. При этом существует возможность регулирования процесса взаимодействия за счет снижения концентрации, времени и температуры обработки [58, 62,70)

Исходя из особых термических свойств нитратов и фосфатов, а также производных силикатов (пористый силикагель - SiO_2), образующихся при обработке минералов, исходя их доступности в дальнейших исследованиях в качестве активаторов использованы H_3PO_4 , HNO_3 , а в качестве модификаторов NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , Na_2SiO_3 .

2.3 Разработка термовермикулитов и исследования их физико-химических и теплофизических свойств

Как уже неоднократно отмечено, одной из особенностей свойств минерала вермикулита является его поведение при нагревании. При быстром нагревании до высоких температур он увеличивается в объеме в 20-30 раз.

Это – так называемый термовермикулит (или вспученный вермикулит). Термовермикулит имеет золотисто-коричневый цвет, а сами частички вермикулита принимают вид растянутых гармошек.

В результате расслаивания вермикулита получается легкий пористый материал, обладающий высокими теплоизоляционными качествами. Причина его расслаивания в направлении, перпендикулярном плоскости спайности - в мгновенном удалении паров воды из межслоевой области, сопровождающееся с некоторыми структурными изменениями. При очень быстром нагревании происходит быстрое энергичное парообразование. Пары воды, не успевая вырваться наружу, оказывают сильное давление на силикатные слои, между которыми находилась вода, вследствие чего происходит вспучивание и увеличение объема материала. Для установления оптимальных режимов вспучивания вермикулита были исследованы образцы минерала вермикулита Тебинбулакского месторождения. Исследование термических свойств вермикулита, в частности, температуры вспучивания, проводилось по схеме, описанной ниже.

На керамический противень наносится в один слой навеска из частиц измельченного естественного (сырого) вермикулита (например, фракция с размерами частиц от ≈ 30 -50 мкм до 160 мкм). Затем навеска вносится в муфельную печь и далее производится ее нагрев от комнатных температур до 200-700°C. Скорость нагревания в разных экспериментах изменялась от 20°C/мин до 80°C/мин. Как было установлено, температура начала вспучивания для Тебинбулакского вермикулита составляет от 110°C до 300°C в зависимости от размера его зерен. Процесс вспучивания происходит практически мгновенно по причине быстрого парообразования в межслоевом пространстве, которое сопровождается значительным увеличением размеров решетки вермикулита.

Эксперименты с термовермикулитами показали вполне определенную зависимость значений насыпного веса от размеров его частиц. Оказалось, что более мелкий вермикулит обладает более высокой плотностью и меньшей

вспучиваемостью. Процесс вспучивания вермикулита фиксировался фотографически для каждой конкретной температуры, что позволило построить кривые, достаточно точно описывающие процесс вспучивания в широком температурном интервале.

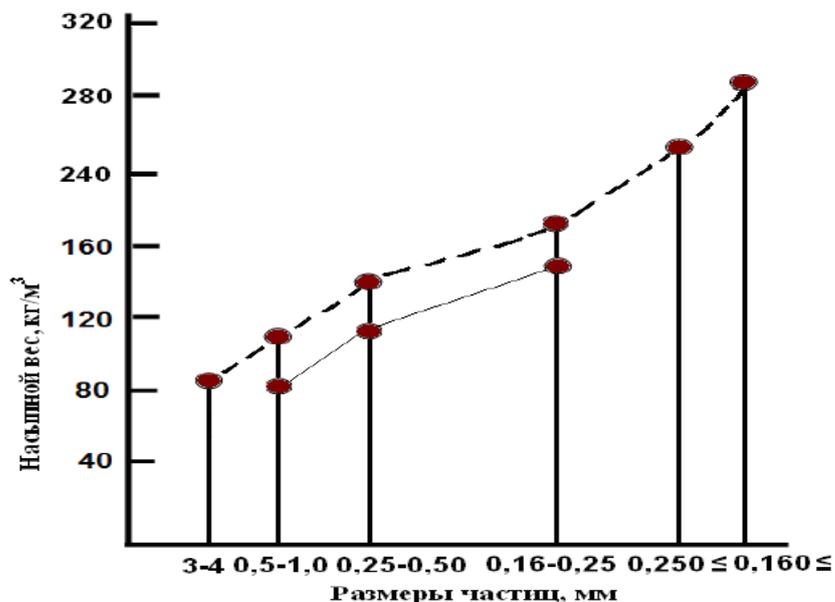


Рис. 2.3. Зависимость насыпного веса термовермикулита от размера его зерна

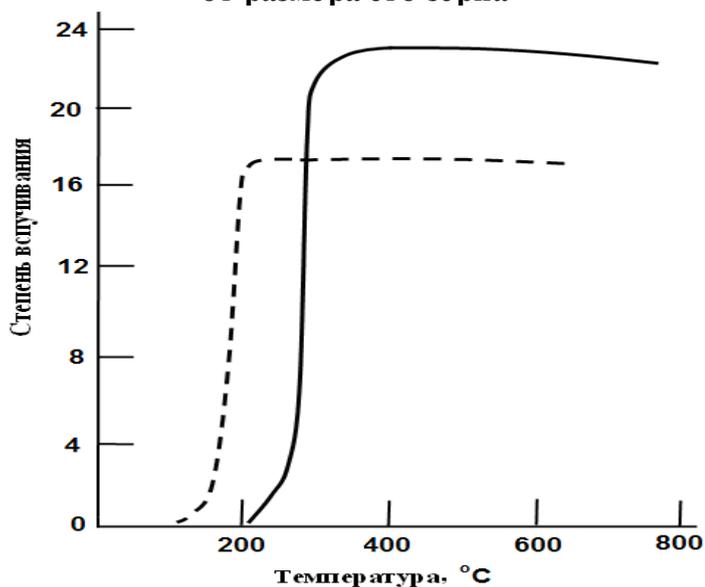


Рис. 2.4. Кривые вспучивания Тебинбулакского вермикулита. Пунктирная кривая – скорость нагрева 40°C/мин, сплошная кривая – скорость нагрева 80°C/мин

Рис.2.4. Иллюстрирует процесс приращения объема частиц вермикулита в двух режимах термообработки естественного вермикулита: 40°C/мин и 80°C/мин. Хорошо видно, что в области высоких температур имеет место некоторая усадка вспученного вермикулита.

Далее на первом этапе исследований по созданию эффективных огне- и теплозащитных составов, для оптимизации размеров частиц минерала вермикулита для каждого конкретного типа материала, в целях эффективного его применения, полученные диспергированные вермикулиты подверглись ситовому разделению на различные фракции по размерам частиц, затем проверялись на определения степеней вспучивания при термообработках.

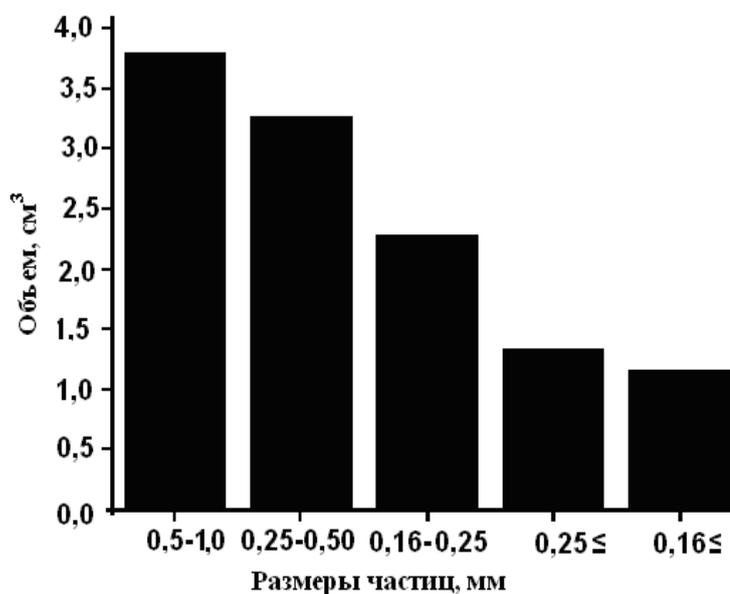


Рис. 2.5 Сравнительные значения изменений объемов при термообработке (700-750°C) различных диспергированных фракций Тебинбулакского вермикулита

Установлено, что на степень вспучивания вермикулита сильно влияют размеры частиц, температура, скорость нагрева материала, а также способ измельчения.

Так, вермикулиты с размерами частиц 5-10 мкм вспучиваются незначительно. Визуально относительно заметное вспучивание наблюдается только при размерах зерен ≤ 160 мкм вермикулита (Рис. 2.5 и Таблица 2.3, фракция №5 вспучивается в 1,16 раз). Заметное расслаивание вермикулита в зависимости от температуры наблюдается при быстром его нагревании лишь при 240-300°C и выше. Причем вермикулит максимально вспучивается при очень быстром нагревании до высоких температур (более 700-750°C).

Таблица 2.3

**Результаты измерений коэффициента вспучивания различных дисперсных фракций
Тебинбулакского вермикулита**

№	Фракция, мм	Темпе- ратура, °С	Время выдер- жки, сек	Масса, т, гр до испытания	Масса т, гр после испытания	Д _т	Средне- арифме- тическое	Объем V =см ³ , до испыта- ния	Объем V =см ³ , после испытания	V _{после} / V _{до}	Средне- арифме- тическое	
1	1-1	(0,5-1,0)	700-750	60	2,1160	1,9974	0,1186	0,1222	3	9,8	3,26	3,80
	1-2				2,3044	2,1761	0,1283		3	12,6	4,20	
	1-3				2,1829	2,0632	0,1197		3	11,8	3,93	
2	2-1	(0,25-0,50)	700-750	60	2,1398	2,0386	0,1012	0,1085	3	9,3	3,10	3,27
	2-2				2,3252	2,2135	0,1117		3	10,3	3,43	
	2-3				2,2224	2,1096	0,1128		3	9,8	3,27	
3	3-1	(0,16-0,25)	700-750	60	1,9318	1,8107	0,1211	0,1302	3	6,5	2,17	2,29
	3-2				2,0407	1,9032	0,1375		3	7,1	2,37	
	3-3				2,0133	1,8814	0,1319		3	7,0	2,33	
4	4-1	(≤0,25)	700-750	60	2,0020	1,8932	0,1088	0,1173	3	4,1	1,37	1,34
	4-2				1,9942	1,8842	0,1100		3	4,0	1,33	
	4-3				2,1169	1,9839	0,1330		3	4,0	1,33	
5	5-1	(≤0,16)	700-750	60	1,9595	1,8440	0,1155	0,1186	3	3,3	1,10	1,16
	5-2				1,9535	1,8349	0,1186		3	3,5	1,17	
	5-3				1,9820	1,8601	0,1219		3	3,6	1,20	

Гидрослюды вспучиваются при значительно более высоких температурах – около 800°C. Поэтому при одновременной термообработке естественного (сырого) Тебинбулакского вермикулита происходит пережог вермикулита или недовспучивание гидрослюды. Как показали эксперименты, для рационального производства вспученного продукта необходимо естественное сырье разделить на две составляющие – вермикулит и гидрослюду, и после этого минерал вермикулит вспучивать в соответствующих режимах.

Отметим также, что свойство вермикулита вспучиваться при резком нагревании используется при очистке вермикулита – отделении основной компоненты от примесей других, не вспучивающихся минералов в сырой вермикулитовой породе. Вспучивание минерала вермикулита следует отнести к сложным физико-химическим процессам, на кинетику которых влияют многие внешние факторы. Если при скорости нагрева 80°C/мин величина вспучивания, связанная с увеличением объема материала, составляет около 23, то при уменьшении скорости нагрева до 40°C/мин вспучивание уменьшается примерно на 25% - до 17. Физический механизм такого эффекта, очевидно, состоит в следующем. При медленном нагреве материала часть межслоевой воды в решетке вермикулита успевает самопроизвольным образом испариться из образца и в дальнейшем процессе вспучивания эта часть воды уже не участвует. Причем при относительно более медленном нагреве процесс вспучивания, связанный с испарением воды в межслоевом пространстве (в цеолитных каналах) начинается при более низких температурах (около 100-110°C), что означает более раннее начало процесса испарения воды. В этом случае в испарении участвуют как свободные молекулы воды в межслоевом слое, так и слабо связанные, которые даже при слабом тепловом воздействии успевают набрать то количество энергии, которого достаточно для их активации и отрыва от жесткого каркаса решетки. Все это приводит к меньшей величине вспучивания материала. Анализ проведенных экспериментов показывает, что

на величину вспучивания влияет и степень измельчения материала вермикулита. Например, если при среднем размере зерен 400-600 мкм получено вспучивание до 20-22 раз, то при уменьшении размеров зерен до 10-20 мкм величина вспучивания уменьшается от 5-6 раз, до 3-4 раз. Это обстоятельство также легко объясняется самопроизвольным удалением части межслоевой воды при более тонком диспергировании материала. Заметим, что акустическое диспергирование минерального сырья позволяет получать порошки с размером зерен от 4-10 мкм до 400-600 мкм. В приведенном выше примере размер зерен был уменьшен примерно в 35-40 раз. Во столько же раз увеличилась удельная поверхность порошка вермикулита. Из этого следует, что в последнем случае вскрыто и выведено на поверхность значительно большее число межслоевых цеолитных каналов, чем для случая более грубого помола материала. Это значит, что для самопроизвольного испарения воды открыто много каналов, что и наблюдается в действительности: значительная доля межслоевой воды удаляется из объема образца уже при незначительном тепловом воздействии, при 60-70°C. Оставшаяся часть воды при 180-220°C начинает активно переходить в пар, формируя начало процесса вспучивания. Процесс вспучивания продолжается почти непрерывно, включая в себя также удаление связанной воды и кристаллизационной воды при более высоких температурах (более 700-750°C). Из сказанного следует, что процесс вспучивания вермикулитовой породы позволяет относительно просто в первом приближении, отделить от вермикулита не вспучивающиеся компоненты - примесные минералы: песок, низкогидратированные слюды, оксиды некоторых металлов и др.

Более детальное отделение примесей имеет место при тонком ультразвуковом диспергировании вермикулита.

Проведены измерения теплопроводностей (Таблица 2.4) различных дисперсных фракций вспученных вермикулитов, которые получены при различных температурах обжига. Сравнение полученных данных с результатами других авторов показывают, что значения коэффициентов

теплопроводностей вспученного вермикулита в сравнении со значениями других термообработанных слюдястых минералов (биотит, гидробиотит) отличаются не значительно. Это означает, что при разработке эффективных тепло- и огнезащитных материалов на основе Тебинбулакского вермикулитового месторождения не требуется деления на минеральные составляющие, например на биотит, гидробиотит и вермикулит.

Таблица 2.4

**Теплопроводности различных дисперсных фракций термовермикулитов
Тебинбулакского месторождения**

№	Темпера-тура обжига, °С	Коэффициенты теплопроводностей Вт/м К					
		3-4 мм	0,5-1,0 мм	0,25-0,50 мм	0,16- 0,25 мм	≤0,250 мм	≤0,160 мм
1	250	0,067	0,068	0,069	0,071	0,078	0,079
2	350	0,066	0,067	0,068	0,070	0,077	0,077
3	550	0,054	0,057	0,057	0,065	0,069	0,072
4	750	0,051	0,054	0,053	0,054	0,067	0,069
5	950	0,051	0,048	0,050	0,051	0,064	0,068
6	750	-	0,052	0,052	0,051	-	-

Нами предлагается способ получения вспученного вермикулита с сохранением высокой пористости средних его фракций Известно, что при обычном подходе к решению этой задачи, то есть при измельчении обычными механическими способами, у получаемого диспергированного вспученного вермикулита уменьшается объем пор. Это обстоятельство приводит к повышению теплопроводности этого вещества и соответственно к снижению тепло- и огнезащитных свойств получаемых материалов на его основе. Так как теплопроводность материалов в большой степени зависит от степени и состояния пористости, это обстоятельство требует более рационального подхода к решению этой задачи. В этом случае для устранения этого недостатка, то есть, для получения более средних фракций вспученного вермикулита с высоким сохранением пористости необходимо сначала измельчить ВК до более мелких фракций, размерность которых

будет намного меньше, чем получаемый вспученный вермикулит. Размеры полученных при этом вспученных частиц будет соответствовать размерам той фракции, которая необходима для определенного типа материала, например для получения огнезащитных покрытий. При этом получается вспученный вермикулит с хорошо сохраненной пористостью. Об этом свидетельствует сравнение показателей насыпной плотности и теплопроводности полученного по предложенному нами способу вспученного вермикулита одной и той же фракции. Сплошная линия соответствует показателям насыпной плотности средних фракций вспученного вермикулита по предложенному нами способу, из чего видно, что они имеют сравнительно низкие значения. Это дает основания сделать вывод о хорошо сохранившейся пористости зерен вспученного вермикулита. Правильность этого заключения следует и из сравнения показателей теплопроводности одних и тех же фракций, полученных при одинаковых температурах различными способами.

2.4 Термическое исследование фракций вермикулитов с различной степенью дисперсности

Несмотря на изученность температурных свойств вермикулитов, представляется крайне важным в прикладном плане проанализировать температурное поведение различных дисперсных фракций Тебинбулакского вермикулита. Из-за некоторого различия в химических составах, в зависимости от географического расположения карьеров месторождения, а также в результате большого различия в зерновом распределении в одной и той же фракции в зависимости от времени измельчения, возникает заметное различие в экстремумах кривых термограмм. Особенности температурного поведения фракций вермикулитов с различной степенью дисперсности предполагалось исследовать посредством дериватографического анализа.

Кривые, описывающие динамику процессов при нагревании различных образцов вермикулита, были получены методом дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА) на двух типах дериватографов, название и описание которых приведены в первой главе диссертации.

Предварительно проведенные опыты по измельчению и нагреванию порошка минерала вермикулита (сырой породы) до 900°C дали результаты, которые могут успешно использоваться при получении огнезащитных смесей. Было установлено, что измельчение минерала вермикулита, как уже отмечалось, приводит к смещению на кривых ДТА эндотермических эффектов, идущих с поглощением внешнего тепла, примерно на 70-80°C в сторону меньших температур (Рис. 2.6). Это значит, что вспучивание вермикулита и образование огнезащитной преграды из паров воды на пути распространения огня начинается уже при относительно невысоких температурах. Это обстоятельство оказывается крайне важным при огнезащите строительных материалов из древесины и металла. На рис. 2.6 хорошо видно, что при более тонком измельчении эндотермические особенности заметно смещены в сторону более низких температур.

На обеих термограммах наблюдаются хорошо выраженные эндотермические эффекты с особенностями при 220, 340, 720 и 880°C (кривая 1) и 150, 250, 660 и 820°C (кривая 2), связанные с последовательным удалением несвязанной цеолитной, слабо связанной адсорбционной и кристаллизационной воды. Для случая тонкоизмельченного вермикулита эндоэффект с максимумом на 150°C выражено более сильно, что объясняется наличием большого количества вскрытых при измельчении цеолитных каналов, содержащих не связанные и слабо связанные молекулы воды.

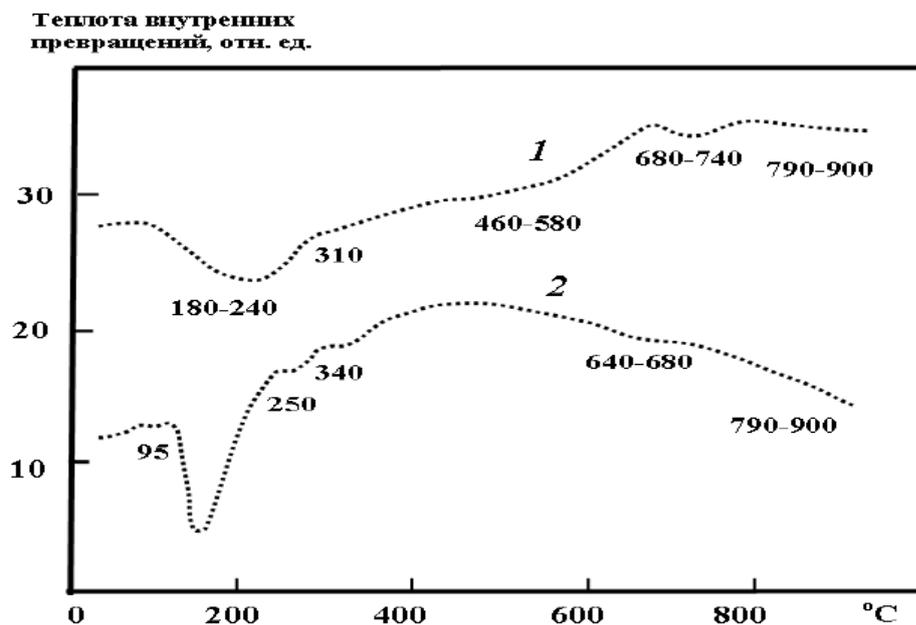


Рис. 2.6. Дифференциальные термограммы (кривые ДТА) минерала вермикулита Тебинбулакского месторождения: 1 – размер зерен 200-600 мкм, 2 – размер зерен 20-160 мкм

Такие молекулы воды окружают межслоевые ионы в виде гидратной оболочки. Вскрытые при измельчении материала молекулы воды, требующие для перехода в пар определенных затрат тепловой энергии, начинают фазовые превращения (переход в пар) уже при 110-140°C. Иными словами, при высокой степени измельчения, уже при относительно невысоких температурах (около 100-110°C) появляется возможность эффективного испарения воды с поверхности зерна малого размера, а также образования паров воды в межслоевом цеолитном пространстве. Именно этот эффект проявляется на рис. 2.6. кривая 2, в виде глубокого минимума на кривой ДТА в широком температурном интервале 110-200°C.

Относительно низкотемпературная испаряемость воды в этом случае определяется, как уже отмечалось выше, тем, что тонко измельченный вермикулит имеет в несколько раз большую активационную поверхность. При этом тонкое измельчение приводит к тому, что значительная часть адсорбционной воды оказывается на поверхности зерна и становится практически не связанной водой. Именно это обстоятельство приводит к

более раннему проявлению эндотермического эффекта на кривой 2 ДТА и активному поглощению внешнего тепла уже при 110-120°C.

При повышении температуры до 450°C начинается активное удаление связанной воды. При дальнейшем повышении температуры до 640-680°C происходит последовательное удаление кристаллизационной воды, проявляющееся наиболее активно при 700°C и выше для тонкоизмельченного вермикулита и в области выше 740°C – для более крупнозернистого. Удаление кристаллизационной воды продолжается до 900°C и выше (судя по поведению кривых ДТА и термогравиметрических кривых на рис. 2.10).

Наиболее полную картину потерь воды при нагревании вермикулита можно получить при совместном анализе кривых ДТА и термогравиметрических (ТГ) кривых. Так, для вермикулита более «грубого» помола наиболее активное удаление «цеолитной» и адсорбционной воды наблюдается на кривой 1 в интервале 160-220°C, хотя процесс удаления воды начинается около 100°C и продолжается примерно до 300°C. Потеря воды в этом интервале составляет 7,66 г или 6,23 масс. %. Общая же потеря воды в интервале 100-900°C составляет 12,08 г (9,82 %). Отметим также, что наибольшее количество воды (около 65 %) удаляется в области первого эндоэффекта, растянутого примерно от 80 до 280°C. В этом же интервале наблюдается постепенный рост вспученности материала. Последнее обстоятельство (растянутость эндоэффекта) приводит к тому, что огневой фронт достигает температуры 300-320°C за относительно малое время, поскольку формирование первой защитной преграды в виде пористой прослойки из паров воды растянуто более чем на 200°C. Продолжающееся с ростом температуры до 680-900°C увеличение вспученности связано с удалением оставшейся части воды (около 35 %), большую долю которой составляет кристаллизационная вода.

В случае нагревания тонкодисперсного вермикулита анализ показывает, что количество воды, удаляющейся из вермикулита в области первого эндоэффекта в интервале 100-155°C составляет 7,88 г (6,41%). Это

несколько больше, чем в случае более крупнозернистого вермикулита. Однако меньшая его растянутость по температуре (около 50-55°C) и сдвиг в сторону меньших температур делает такую защитную преграду более труднопреодолимой, поскольку среднее значение «кванта» распространяющегося внешнего тепла в области температуры 100-155°C более чем в два раза меньше среднего значения «кванта» тепла для области 100-320°C (кривая 1 рис. 2/7). Это обстоятельство приводит к тому, что в случае тонкодисперсного вермикулита на преодоление первой защиты в виде преграды из паров воды требуется затратить больший временной интервал.

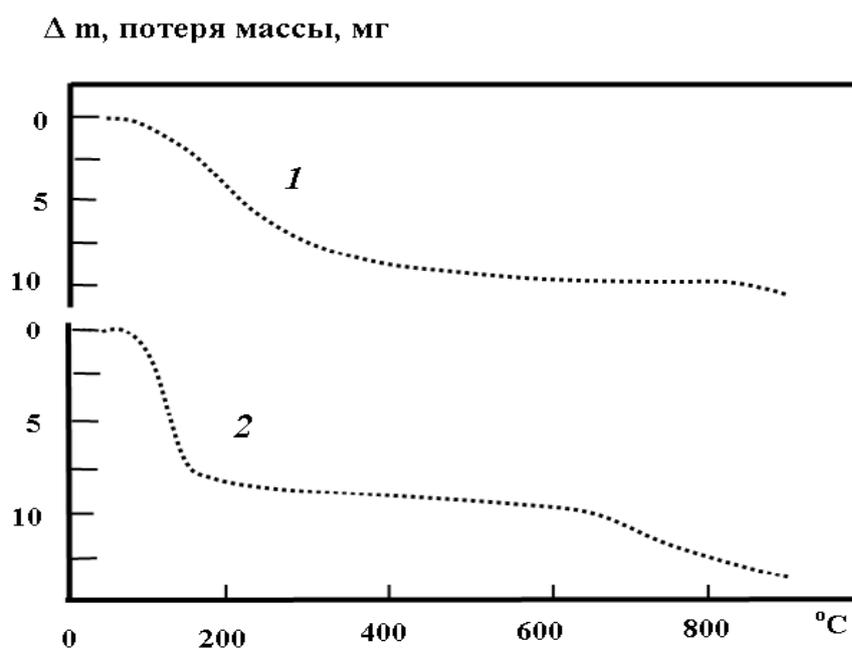


Рис. 2.7. Термогравиметрические кривые вермикулита: 1 – размер зерен 200-600 мкм, 2 – размер зерен 20-160 мкм

С увеличением температуры до 660-680°C и выше начинает эффективно удаляться кристаллизационная вода. Причем для вермикулита высокой степени измельчения этот процесс начинается раньше на 80-120°C и протекает с ростом температуры более активно, что хорошо видно из сравнения температурного хода кривых 1 и 2 рис. 2.7. Особенно хорошо это видно при температурах, превышающих 680-700°C. Еще более ярко это видно из сравнения кривых 1 и 2 при высоких температурах от 480-500°C до 880-900°C. Общая потеря воды в интервале 100-900°C для такого вермикулита составляет 14,12 г (11,48 масс. %), причем около 60% воды

удаляется тепловым образом из минерала вермикулита при температурах меньше 400°C.

Отметим еще раз, что для вермикулита более «грубого» помола процесс удаления воды начинается около 100°C и продолжается примерно до 300°C (кривая 1 рис. 2.7) с активной частью в интервале 160-220°C, а в случае нагревания тонкодисперсного вермикулита (кривая 2 рис. 2.7) активное удаление воды имеет место при 100-155°C. При этом в обоих случаях удаляется примерно одинаковое количество воды (соответственно 6,23 и 6,41 масс. %). Однако, поскольку удаление воды во втором случае происходит при заметно меньших температурах, преодоление водной преграды требует, как уже отмечалось, больше «рабочего» времени, при примерно одних и тех же общих затратах тепловой энергии. Именно это обстоятельство следует иметь в виду при использовании в огнезащитных составах минерала вермикулита различной фракционности.

Таким образом, в случае тонкодисперсного вермикулита уже при температурах $\approx 100^\circ\text{C}$ в огнезащитной смеси начинаются процессы, активно противодействующие распространению огневого фронта. При пожарах среднего уровня возгорания полученной задержки во времени, как правило, достаточно для локализации очага возгорания. После чего в большинстве случаев очаг огня в течение относительно короткого времени ликвидируется полностью.

Как уже отмечалось, для продолжения работ по получению строительных смесей использовался вермикулит с размером зерен до 160 мкм (40-160, 20-160 и 10-160 мкм). Зерна такой величины достаточно велики и заметно вспучиваются (в пределах 1,16) и при этом достаточно малы, что позволяет уверенно использовать такой порошок вермикулита в качестве огнестойкой добавки при получении различных отделочно-декоративных смесей и покрытий.

С целью изучения кинетики и механизмов массо- и теплообменных процессов происходящих при термических воздействиях на частицы

кристаллов вермикулита с участием воды, был проведен термографический анализ (ТГА) некоторых дисперсных фракций ВК на дериватографе NETZSCH STA 409 PG/PC

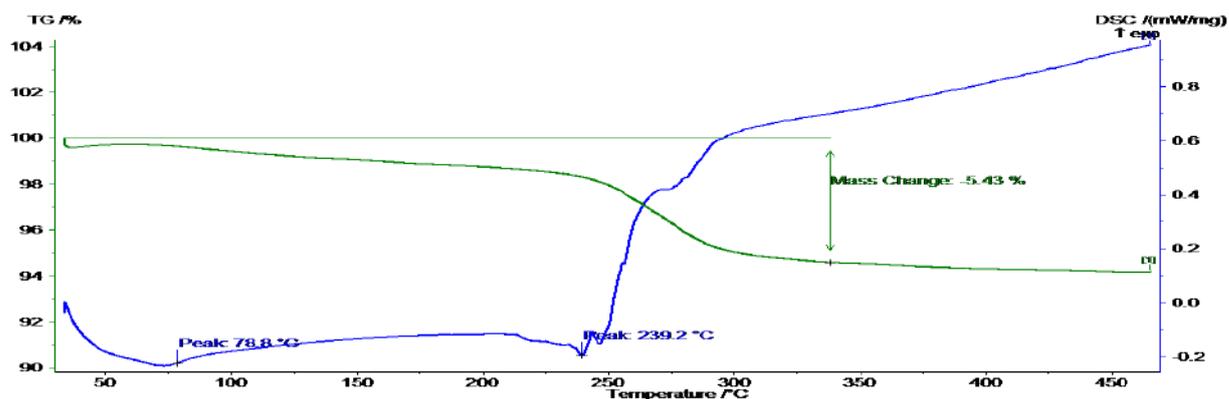


Рис. 2.8. Термограмма дисперсной фракции ВК с размерами зерен (3,0 – 4,0) мм

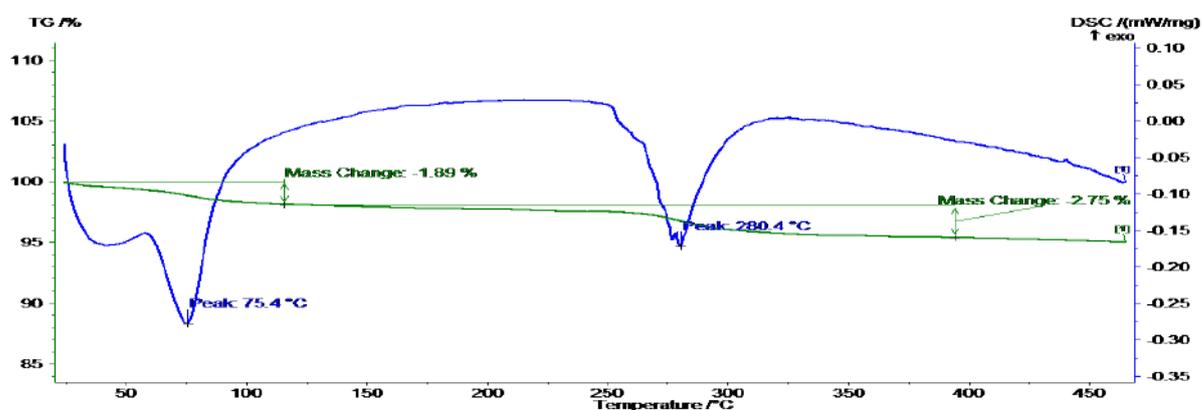


Рис. 2.9. Термограмма дисперсной фракции ВК с размерами зерен (0,5 – 1,0) мм

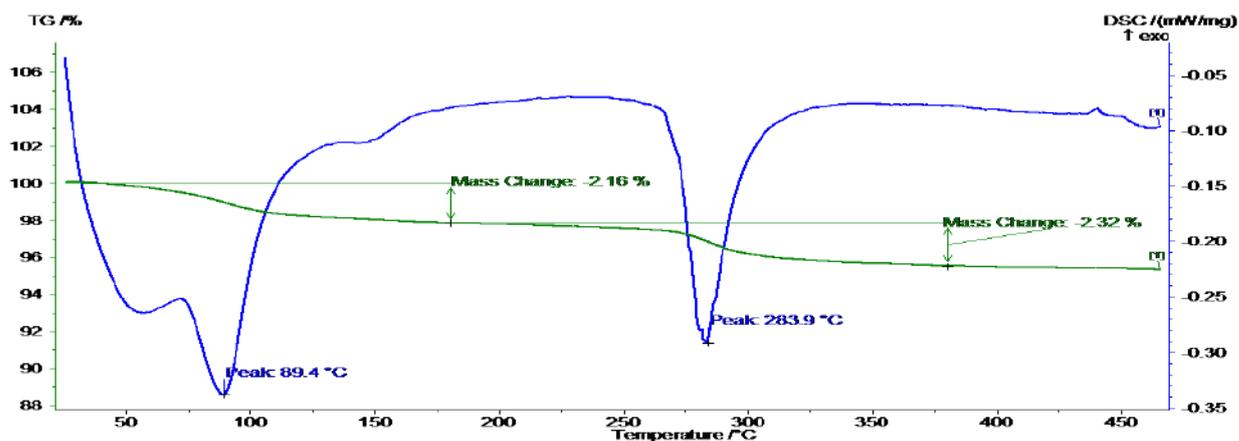


Рис. 2.10. Термограмма дисперсной фракции ВК с размерами зерен (0,25 – 0,50) мм

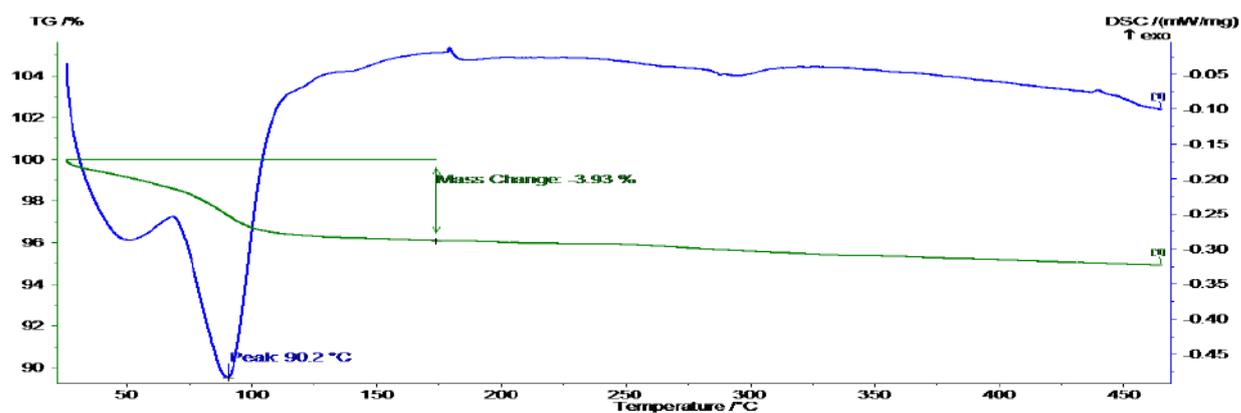


Рис. 2.11. Термограмма дисперсной фракции ВК с размерами зерен $\leq 0,160$ мм

Из полученных термограмм (Рис. 2.10, 2.9, 2.10, 2.11) видно, что с увеличением дисперсности от фракции (3,0-4,0) мм, к фракциям (0,50–1,0) мм, (0,25–0,50) мм и $0,16 \leq$ мм количество потери массы, которое происходит в основном за счет испарения воды, уменьшается в следующих количественных выражениях 5,43:4,64:4,48:3,93 соответственно, а также наблюдается повышение интенсивности эндотермических эффектов в том же порядке образцов. Но в термограмме фракции $\leq 0,160$ мм второй эндотермический эффект в области температур 280-285 °С почти полностью исчезает. Эти изменения связаны с тем что, в процессе измельчения зерна вермикулита уже успеют потерять некоторую часть воды содержащейся до этого в его межслоевых пространствах. Исчезновение в термограмме фракции $0,160 \leq$ мм, второго эндотермического эффекта связано с тем, что с увеличением дисперсности поверхностная площадь материала увеличивается многократно и вместе с этим увеличивается их активность. Поэтому более тонкодисперсные частицы вермикулита почти полностью теряют всю содержащуюся в ней воду, при относительно низких температурах, то есть при 90,2°С (эндотермический эффект в термограмме фракции $\leq 0,160$ мм).

2.5 Исследование физико-химических свойств модифицированных вермикулитов и их термическая обработка

Традиционные технологии вспучивания вермикулита основаны на быстром его нагреве в потоке высокотемпературных газов. Данный процесс в литературе носит название «обжиг вермикулита». Вода, находящаяся в межслоевом пространстве, закипает, образовавшийся пар раздвигает кристаллические пластинки. Этот процесс проходит успешно при высоком тепловом напоре с температурой теплоносителя 600 – 1100°С. Такие способы обуславливают высокие энергозатраты на проведение процесса вспучивания вермикулита, большие пылевые выбросы и выбросы горячих отработанных газов. Недостатком такой технологии является также высокая температура обработки, в результате которой часть микроэлементов испаряется при обжиге, а полученный вспененный вермикулит обладает повышенной хрупкостью и легко повреждается при транспортировке.

В литературе встречаются работы, посвященные оптимизированию процессов вспучивания вермикулита, при этом основное внимание уделяется уменьшению энергозатрат на процессы термообработки минерала вермикулита, исследуются различные способы их снижения. Например, в работе говорится, что энергозатраты на вспенивание вермикулита с использованием микроволнового излучения снижаются в 10 раз по сравнению с обжигом в топочных газах, и в 3-5 раз по сравнению с обжигом в атмосферном воздухе, нагретом электрическими нагревателями.

Для определения возможного влияния различных химических реагентов на термические и физико-химические свойства в частности на вспучивания вермикулитов, а также для получения вермикулитов улучшенными свойствами (с низкими значениями водо и влагопоглощения и низкими значениями температуры вспучивания и так далее) полученные образцы обработанных вермикулитов исследовались на определение значения коэффициента вспучивания и потери массы (Таблица 2.5).

Таблица 2.5

Результаты измерений вспучиваемости образцов вермикулитов обработанных растворами солей

№ состава	Химический состав соли	Концентрация раствора соли, %	Масса образца, до испытания, гр	Масса образца, после испытания, гр	Потеря массы	Средне арифметическое значение потери массы	Объем образца, до испытания, см ³	Объем образца, после испытания, см ³	$V_{\text{после}}/V_{\text{до}}$	Средне арифметическое значение вспучиваемости
1-1	NaNO ₃	1	24,6	24,5	0,1	0,13	3,0	4,0	1,3	1,4
1-2			24,3	24,2	0,1		3,0	4,2	1,4	
1-3			24,5	24,3	0,2		3,0	4,1	1,4	
2-1	NaNO ₃	5	24,8	24,6	0,2	0,20	3,0	4,5	1,5	1,5
2-2			24,7	24,4	0,3		3,0	4,7	1,6	
2-3			24,8	24,7	0,1		3,0	4,4	1,4	
3-1	NaNO ₃	7	24,3	24,2	0,1	0,13	3,0	3,9	1,3	1,4
3-2			24,5	24,4	0,1		3,0	4,2	1,4	
3-3			24,5	24,3	0,2		3,0	4,1	1,4	
4-1	NaNO ₃	Насыщенный раствор	25,0	24,7	0,3	0,26	3,0	5,0	1,7	1,6
4-2			25,1	24,9	0,2		3,0	4,8	1,6	
4-3			25,2	24,9	0,3		3,0	4,9	1,6	
5-1	Na ₃ PO ₄	1	24,8	24,6	0,2	0,17	3,0	6,0	2,0	2,0
5-2			24,9	24,8	0,1		3,0	6,3	2,1	
5-3			25,0	24,8	0,2		3,0	6,1	2,0	

продолжение таблицы 2.5

6-1	Na ₃ PO ₄	5	24,7	24,5	0,2	0,20	3,0	5,5	1,8	1,9
6-2			24,7	24,4	0,3		3,0	5,6	1,9	
6-3			25,1	25,0	0,1		3,0	6,0	2,0	
7-1	Na ₃ PO ₄	7	24,0	23,8	0,2	0,13	3,0	5,7	1,9	1,9
7-2			23,7	23,6	0,1		3,0	5,9	2,0	
7-3			24,1	24,0	0,1		3,0	5,8	1,9	
8-1	Na ₃ PO ₄	Насы- щенный раствор	25,2	25,1	0,1	0,17	3,0	3,9	1,3	1,4
8-2			25,3	25,1	0,2		3,0	4,4	1,5	
8-3			25,2	25,0	0,2		3,0	4,2	1,4	
9-1	Ca(OH) ₂	10	24,5	24,3	0,2	0,20	3,0	4,1	1,3	1,4
9-2			24,7	24,6	0,1		3,0	4,7	1,5	
9-3			24,6	24,3	0,3		3,0	4,4	1,4	
10-1	Ca(OH) ₂	50	24,8	24,5	0,3	0,26	3,0	4,4	1,4	1,5
10-2			24,5	24,2	0,3		3,0	4,5	1,5	
10-3			24,7	24,5	0,2		3,0	4,6	1,6	
11-1	Ca(OH) ₂	Насы- щенный раствор	24,8	24,1	0,7	0,46	3,0	4,5	1,5	1,6
11-2			24,3	24,0	0,3		3,0	5,0	1,7	
11-3			24,6	24,2	0,4		3,0	4,7	1,6	
12-1	Ca(NO ₃) ₂	1	24,3	24,2	0,1	0,13	3,0	3,5	1,2	1,3
12-2			24,2	24,1	0,1		3,0	4,0	1,4	
12-3			24,0	23,8	0,2		3,0	3,7	1,2	

продолжение таблицы 2.5

13-1	Ca(NO ₃) ₂	5	24,6	24,4	0,2	0,20	3,0	4,5	1,5	1,5
13-2			24,8	24,5	0,3		3,0	4,4	1,5	
13-3			24,4	24,3	0,1		3,0	4,2	1,4	
14-1	Ca(NO ₃) ₂	7	24,7	24,6	0,1	0,13	3,0	4,9	1,6	1,5
14-2			24,9	24,8	0,1		3,0	4,5	1,5	
14-3			24,8	24,6	0,2		3,0	4,3	1,4	
15-1	Ca(NO ₃) ₂	Насыщенный раствор	Не сушится							
16-1	(NH ₂) ₂ CO	1	24,6	24,4	0,2	0,13	3,0	3,7	1,2	1,3
16-2			24,7	24,6	0,1		3,0	4,2	1,4	
16-3			24,6	24,5	0,1		3,0	4,0	1,3	
17-1	(NH ₂) ₂ CO	5	24,6	24,4	0,2	0,20	3,0	4,5	1,5	1,5
17-2			24,5	24,3	0,2		3,0	4,7	1,6	
17-3			24,4	24,2	0,2		3,0	4,4	1,4	
18-1	(NH ₂) ₂ CO	7	24,7	24,5	0,2	0,20	3,0	4,5	1,5	1,5
18-2			24,5	24,4	0,1		3,0	5,0	1,7	
18-3			24,6	24,3	0,3		3,0	4,7	1,6	
19-1	(NH ₂) ₂ CO	Насыщенный раствор	25,1	24,5	0,6	0,50	3,0	3,5	1,2	1,2
19-2			24,9	24,4	0,5		3,0	3,7	1,2	
19-3			24,7	24,2	0,4		3,0	3,9	1,3	

продолжение таблицы 2.5

20-1	K ₂ CO ₃	1	24,4	24,2	0,2	0,17	3,0	3,8	1,3	1,3
20-2			24,5	24,3	0,2		3,0	3,9	1,3	
20-3			24,2	24,1	0,1		3,0	4,0	1,3	
21-1	K ₂ CO ₃	5	24,4	24,3	0,1	0,17	3,0	4,1	1,4	1,4
21-2			24,4	24,2	0,2		3,0	4,3	1,4	
21-3			24,3	24,1	0,2		3,0	4,5	1,5	
22-1	K ₂ CO ₃	7	24,5	24,3	0,2	0,20	3,0	4,3	1,4	1,4
22-2			24,7	24,5	0,2		3,0	4,5	1,5	
22-3			24,6	24,4	0,2		3,0	4,2	1,4	
23-1	KH ₂ PO ₄	1	24,5	24,4	0,1	0,13	3,0	5,0	1,7	1,6
28-2			24,3	24,1	0,2		3,0	4,9	1,6	
28-3			24,4	24,3	0,1		3,0	4,8	1,6	
29-1	KH ₂ PO ₄	5	24,5	24,4	0,1	0,16	3,0	5,5	1,8	1,8
29-2			24,4	24,2	0,2		3,0	5,4	1,8	
29-3			24,3	24,1	0,2		3,0	5,8	1,9	
30-1	KH ₂ PO ₄	7	24,7	24,6	0,1	0,10	3,0	5,5	1,8	1,8
30-2			24,5	24,4	0,1		3,0	5,6	1,9	
30-3			24,3	24,2	0,1		3,0	5,4	1,8	

Примечание: Образцы испытывались в пределах температур 700-750°C, время выдержки 1 минута. Во всех составах использованы кристаллы вермикулита (или просто вермикулит) – с размерами зерен ≤0,160 мм.

Данные таблицы 2.5. свидетельствуют о том, что в большинстве образцов обработанных тонкодисперсных вермикулитов наблюдается повышение степеней вспучивания по сравнению с исходным ВК. Эти данные показывают, что обработка ВК различными реагентами содействует повышению степени вспучивания. Далее на следующих этапах исследований образцы обработанных вермикулитов, показавшие относительно высокие значения коэффициентов вспучивания выбирались для дальнейших исследований.

Таким образом, результаты анализов проведенных исследований по изучению влияния различных реагентов на степени вспучивания минерала вермикулита показывают, что их модификация приводит к повышению этого показателя. Исходя из этого с уверенностью можно утверждать, что полученные образцы модифицированных вермикулитов могут успешно применяться при получении новых эффективных составов огне- и теплозащитных материалов.

2.6. Получение и исследование новых гидрофобных термовермикулитов

Известно, что для получения различных типов отделочно-строительных материалов (исходя из специфики получаемого материала) требуются определенные дисперсные фракции используемых для этих целей компонентов. В случае современных, с высокими декоративными качествами огнетеплозащитных ЛКМ, требуется более тонкодисперсные фракции наполнителей и различных добавок.

Термовермикулит обладает высокой открытой пористостью, за счет чего обычный термовермикулит обладает одним из самых высоких степеней влагопоглощения среди глинистых минералов и, вместе с тем, гидрофильностью, приводящей к повышению теплопроводности, так как при этом поры вермикулита забиваются аквамолекулами. Из литературных данных по теплоизоляционным материалам известно, что при увеличении

влажности теплоизоляционного материала в пределах 5% теплоизоляционная способность этого материала уменьшается почти в два раза.

Вышеприведенные «недостатки» в свойствах, полученных по традиционным способам термовермикулитов, приводят к ухудшению их теплоизоляционных свойств. Исходя из этого, можно с уверенностью утверждать, что теплоизоляционные материалы на основе полученных традиционными способами диспергированных термовермикулитов мало эффективны. Поэтому, закрыв внешние открытые поры вспученного вермикулита, сохраняя при этом внутреннюю пористость, можно будет придать вспученному вермикулиту свойство гидрофобности и, вместе с тем, высокую тепло- и звукоизоляционную способность. А также у термовермикулитов с хорошо сохраненной открытой пористостью способность впитывать в себя воду больше и тем самым этот фактор в дальнейшем положительно влияет на огнезащитные свойства получаемых на его основе составов.

Исходя из вышесказанного, для устранения недостатков и получения термовермикулитов с низкой степенью водо- и влагопоглощения проведен ряд экспериментов.

На этом этапе разрабатывался способ получения гидрофобного термовермикулита. Методика проведения эксперимента состоит из следующих действий:

Берется определенная фракция диспергированного термовермикулита и раствор полимера на органическом растворителе или смолистое вещество. Выбор дисперсной фракции вермикулита и тип смолистого вещества зависят от вида материала получаемого на их основе. Оптимальный размер чешуек для покрытий с относительно грубым размером основных компонентов составляет от 0,24 до 2 мм. Также важную роль в выборе смолистого вещества играет доступность и экономическая целесообразность его применения, а также его соответствие санитарно-гигиеническим требованиям.

Следующим шагом в этом процессе является обработка диспергированного термовермикулита смолистым веществом или разбавленным раствором полимера на органическом растворителе, с последующей сушкой при температурных условиях в зависимости от физико-химических свойств использованного для этих целей полимера.

Порядок проведения обработки вермикулитов таков: Соотношение компонентов для проведения процесса обработки зависит от количества обрабатываемого вермикулита, то есть берется тот объем смолистого вещества, который полностью покрывал бы всю поверхность взятого на обработку термовермикулита. Концентрация используемого для этого смолистого вещества будет регулироваться в зависимости от его физико-химических свойств, а также от типа получаемого материала. Для получения эффективных наполнителей для теплоизоляционных материалов целесообразно обрабатывать ВВ разбавленным смолистым или поверхностно-активным веществом. После этого обработанный вермикулит сушится при температурах в зависимости от теплофизических свойств полимерного материала. Полученный таким образом ВВ сохраняет хорошую внутреннюю пористость и имеет более низкие значения водопоглощения чем обычный вспученный вермикулит. Для этих целей исследовано влияние следующих более доступных смолистых веществ, полимерных растворов и суспензий:

Это стандартное натриевое жидкое стекло (Ж.ст.), карбамидоформальдегидная смола (КФ смола), Эпоксидная смола, На-КМЦ, Эмаль ПФ-123, поливинилацетат (ПВА), Акриловая эмульсия, Лак РР-283, низкомолекулярный полиэтилен (НПЭ).

Экспериментальным путем получены и исследованы обработанные вышеприведенными веществами образцы термовермикулитов. В таблице 2.6. приведены результаты измерений водопоглощения образцов обработанных термовермикулитов.

Из данных таблицы 2.6 видно, что все образцы обработанных вермикулитов кроме №4 и №7 имеют высокие значения водопоглощения. Образец №5 в 2,6 раза меньше, образец №8 - вспученный вермикулит обработанный лаком PF-283 имеет почти в 4,5 раза меньше, образец №10 - вспученный вермикулит, обработанный с НПЭ имеет в 24 раза меньшие значения водопоглощения по сравнению с исходным ВВ.

Таблица 2.6

Значения водопоглощения образцов обработанных термовермикулитов

№	Состав	Водопоглощение, % ГОСТ 12730.3-78
0	Исходный-ВВ	340,87
1	ВВ+Ж.ст.	358,96
2	ВВ+КФ смола	340,47
3	ВВ+Na-КМЦ	339,04
4	ВВ+Эпоксидная смола ЭД-20	128,93
5	ВВ+ПВА	279,81
6	ВВ+Акриловая эмульсия	286,05
7	ВВ+Лак PF-283	77,01
108	ВВ+НПЭ	14,07

Это означает, что обрабатывая вспученные зерна вермикулита, можно придать им свойство гидрофобности, которое имеет важное прикладное значение при получении эффективных огне- и теплозащитных составов. Таким образом, в зависимости от физико-химических свойств (растворимости в органических растворителях, атмосферостойкости и т.д.) смолистых веществ можно значительно минимизировать, и вместе с тем, регулировать водопоглощение термовермикулитов для получения различных материалов. Далее образцы термовермикулитов с относительно гидрофобными свойствами использованы для получения различных составов с теплоизоляционными свойствами, например штукатурных растворов и плиточных материалов.

2.7. Разработка технологии получения многофункциональных составов на основе местного минерального сырья

В результате проведенных работ разработан полный цикл технологических процессов получения эффективных многофункциональных составов на основе минералов вермикулита и волластонита. Технология получения этих составов включает в себя несколько этапов. На первом этапе процесса минеральное сырье измельчается традиционным механическим способом (№1-блок-схема) и производится разделение на фракции по №2-блок-схеме, которые приведены ниже в рис. 2.7

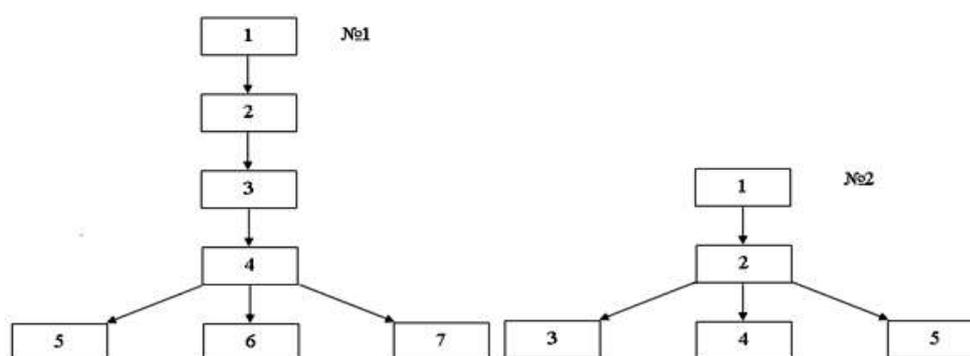


Рис. 2.12. №1 - Блок-схема грубого помола минерального сырья, №2 - Блок-схема деления на части фракции №5 полученной по блок-схеме №1.

Блок-схема-№1 (рис. 2.12) состоит из следующих позиций: 1 - склад для минерального сырья, 2 - бункер для минерального сырья, 3 - мельница, 4 - вибросито, 5, 6 и 7 - продукт.

На этом этапе, по блок-схеме-№1 получается мелкая фракция - 5, средняя фракция - 6 и более крупная фракция - 7 минерального сырья с размерами зерен: 1) ≤ 160 мкм, 2) (0,5-1) мм и 3) больше 1 мм, соответственно. Полученные при этом различные диспергированные фракции минералов в зависимости от размера зерен используются для получения различных материалов.

Следующим этапом общей технологической схемы получения многофункциональных составов является деление фракции-5 минерального

сырья, полученного по блок-схеме-№1 (рис. 1) на три части по блок-схеме-№2 приведенной на рис. 2.13

Блок-схема-№2, приведенная на рисунке 1. состоит из следующих позиций:

1 – бункер для минерального сырья, 2 - дозатор; 3, 4 и 5 - полученные различные фракции минерального сырья. Полученные при этом три фракции (3, 4 и 5) на следующих этапах общего технологического процесса подвергаются дальнейшим воздействиям различных факторов (физико-химическая обработка, ультразвуковая (УЗВ) и термообработка) по блок-схемам, приведенным на рисунках 2.12. и 2.13.

Фракция-3 минерального сырья полученная по блок-схеме №2 (рис 2.14.) подвергается воздействию ультразвукового поля, по приведенной блок-схеме рисунке 2.8. Блок-схема, приведенная на рисунке 2. состоит из следующих позиций: 1 и 6 - склад реагентов, 2 и 7 - бункер реагентов, 3 и 8 - мерники, 4 - бункер для минерального сырья, 5 - дозатор, 9- стадия обработки минерального сырья, 10, 11 – сушка, 12, 13 и 14 - полупродукты. При этом получают частицы минералов с различными дополнительными и улучшенными свойствами, используемыми для получения ниже приведенных составов:

- продукт №12 - для получения огнезащитных составов;
- продукт №13 – стабильные суспензии минералов, коллоидный раствор минералов, а также их нанофлюиды для получения тонких теплозащитных составов.
- продукт №14 - фракции для получения конструкционно - теплоизоляционных составов.

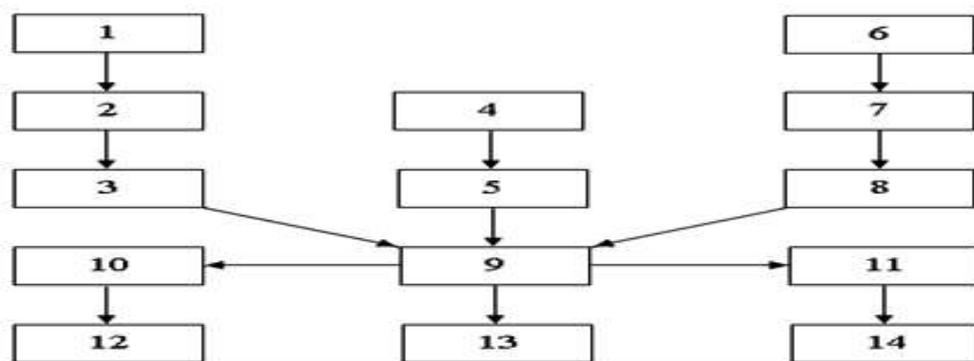


Рис. 2.13. Блок-схема получения диспергированных и обработанных минералов.

Блок-схема приведенная на рисунке 2.12 - это схема получения модифицированных минералов на основе фракции-4 минералов, полученного по блок-схеме №2 рисунка. 2.13.

Блок-схема №1 рисунка 2.13, состоит из следующих позиций: 1- склад, 2 - бункер реактива, 3 и 5- дозатор, 4 - бункер для минерального сырья, 6 - смеситель с нагревателем, 7- фильтр, 8 - сушка, 9 - продукт. При этом получается обработанные минералы, используемые для получения различных составов.

Блок-схема-№2, приведенная на рисунке 2.14, применяется для получения пористых частиц минералов состоит из следующих позиций: 1- бункер для минерального сырья, 2 - дозатор, 3 - печь, 4 – очистка от примесей, 5 - сушка, 6- продукт. По этой блок-схеме фракция-5 минерального сырья, полученная по блок-схеме - №2 рисунка 2.14 подвергается термообработке, при этом получают пористые частицы минералов, используемые для получения эффективных огнезащитных составов.

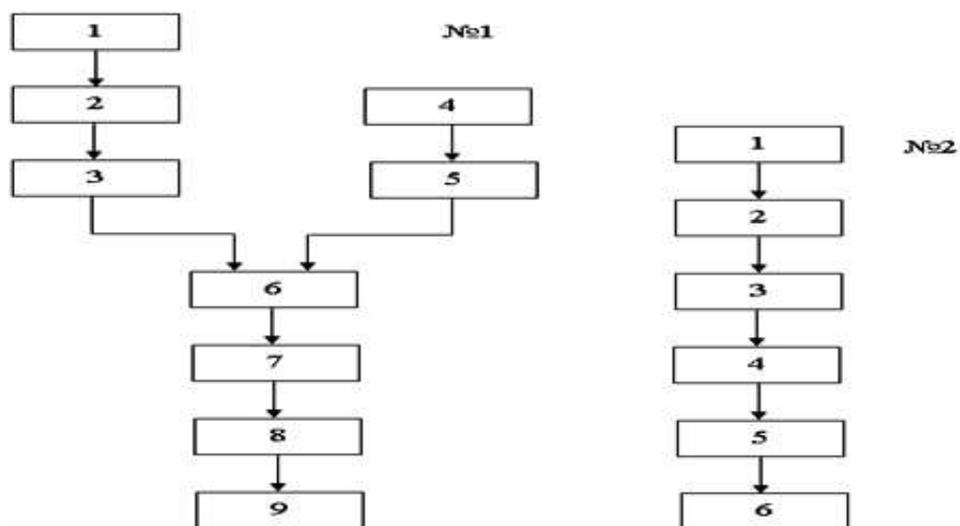


Рис. 2.14. №1 - Блок-схема получения обработанного минерального сырья на основе фракции 4, полученного по блок-схеме №2 рис. 1. и №2 - Блок-схема получения пористого минерального термообработкой фракции 5, полученного по блок-схеме №2.

На следующем этапе общей технологической схемы получения многофункциональных составов, фракции-6 и -7 минерального сырья, полученные по блок-схеме №1 используются для получения обработанного минерального сырья с более крупными размерами зерен. Полученные при этом минералы, в зависимости от типа обработки и от размера зерен, используются для получения различных материалов. Например, вспученные вермикулиты, полученные обработкой фракции-6 минерала, используются для получения теплоизоляционных сухих строительных смесей, а вспученные вермикулиты, полученные обработкой фракции-7 минерала, используются для получения конструкционно-теплоизоляционных композиционных составов и материалов.

Обработка этих фракций минерального сырья производится по блок-схеме, приведенной на рисунке 2.14. Блок-схема (рис. 2.14.) состоит из следующих позиций: 1 - бункер для минерального сырья, 2, 5, 8 и 13 - дозаторы, 3 и 6 - склады реагентов, 4 и 7 - бункеры реагентов, 9 - смеситель, 10 - смеситель с нагревом, 11 - фильтрация, 12 - бункер для смеси, 14 - печь, 15 - продукт. Полученные при этом обработанные минералы, как уже выше отмечалось, в зависимости от размера зерен, используются для получения

теплоизоляционных сухих строительных смесей, а также для получения конструкционно-теплоизоляционных композиционных составов и материалов.

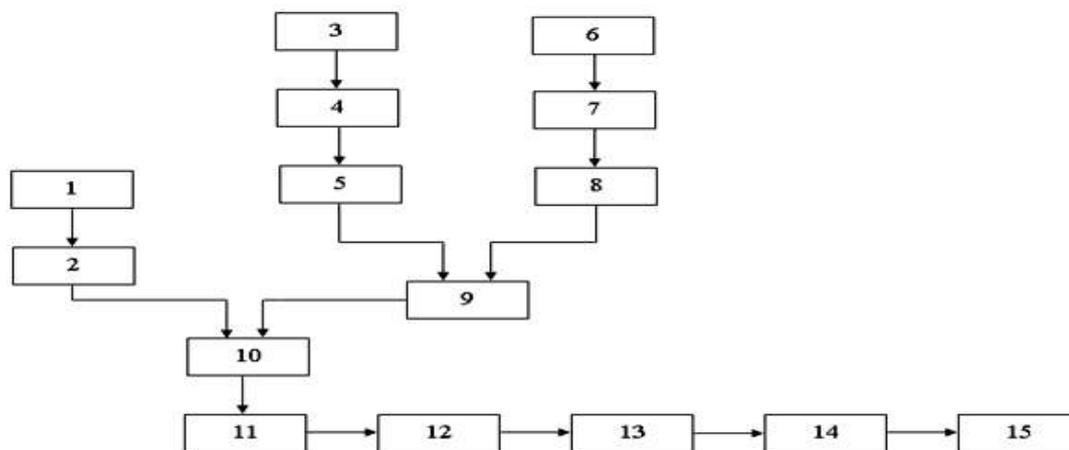


Рис. 2.15. Блок-схема получения обработанных минералов на основе фракций 6 и 7, полученных по блок-схеме.

Полученные по вышеприведенным блок-схемам различные минералы в конечной стадии этих процессов используются для получения многофункциональных составов по приведенной ниже блок-схеме (рис. 2.15). Блок-схема, приведенная на рисунке 2.15, состоит из следующих позиций: №1-1 и №2-1 - обработанные тонкодисперсные минералы; №3-1 - каолин, №4-1 - сухой порошок из жидкого стекла; №5-1 - волокнистый компонент; №6-1 - пористые частицы минерала (мелкие фракции с хорошо сохраненной пористостью, а также тонкодисперсные фракции); №7-1 – минерал волластонит; №8-1 - обработанные средние фракции минералов; №9-1 - портландцемент М400; №10-1 - обработанные более крупные фракции минерального сырья; №11-1 и №12-1 различные наполнители, такие как волокнистые материалы на минеральной основе местного производства, специально обработанные (кислотно-антипиреновой смесью) рисовая солома, древесные стружки и микрокристаллическая целлюлоза, а также измельченные до оптимальных дисперсностей волокнистые материалы и т.д.

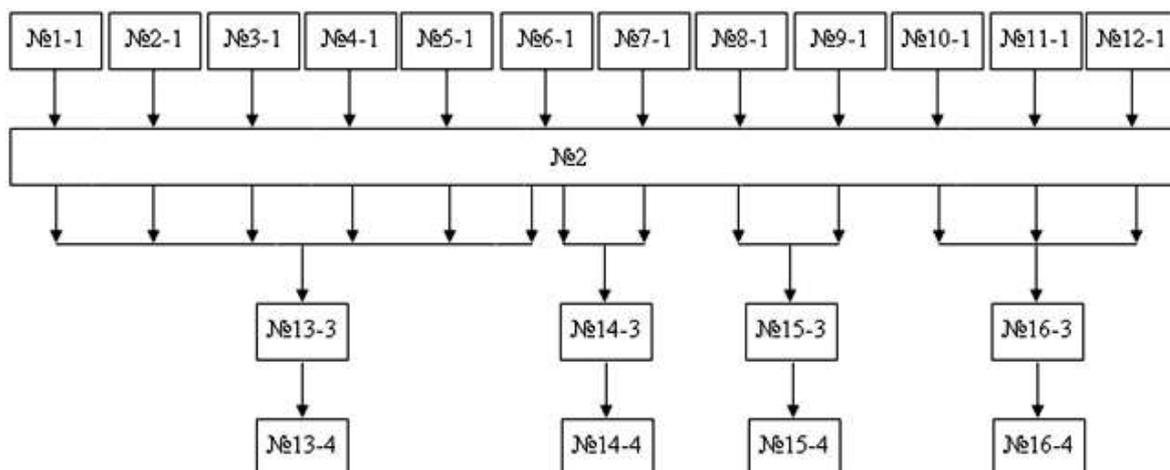


Рис. 2.16. Блок-схема получения многофункциональных составов на основе обработанных фракций минералов.

Остальные позиции блок-схемы (рис. 2.16) означают: №2 - дозаторы, №3-3, №14-3, №15-3 и №16-3 - смесители, №13-4, №14-4, №15-4, и №16-4 - готовые продукты. Из рисунка 2.16. можно видеть, что в конечном итоге получается четыре основных типа составов, с номерами №13, №14, №15 и №16 на основе которых можно получить различные материалы:

Состав №13 – для получения огнезащитных материалов;

Состав №14 - для получения тонких теплоизоляционных материалов;

Состав №15 - для получения сухих строительных смесей с теплоизоляционными свойствами;

Состав №16 - для получения конструкционно-теплоизоляционных композиционных материалов.

В целом, по разработанным вышеприведенным блок-схемам можно поэтапно получить вышеприведенных материалов. Таким образом, установлены основные компоненты составов и интервалы значений их оптимальных концентраций. Понятно, что кроме указанных основных компонент, в состав дополнительно могут быть включены в малых количествах некоторые вещества в качестве добавок, практически не влияющие на их качества - такие как различные пигментные красители, пластификаторы, связующие добавки и др.

2.8. Разработка технологии получения трудногорючих теплоизоляционных составов для повышения пожаробезопасности строительных конструкций

Актуальность повышения пожаробезопасности сейсмозащитных устройств, заключается в том, что в погоне за сейсмостойчивостью разработчики забывают, о степени важности обеспечения безопасности самих сейсмозащитных устройств. На демпферных устройствах чаще по технологии располагаются несущие колонны зданий и сооружений. В результате при разрушении демпферных устройств разрушается все здание.

Одним из основных требований современности для всех экономик мира является переход к энергосберегающим и пожаробезопасным материалам. Сегодняшний рынок строительных материалов предлагает широкий выбор трудногорючих с эффективными тепло- и огнезащитными свойствами материалов.

Большинство ранее использованных и используемых в настоящее время строительные материалы имеют высокую теплопроводность, превышающую в большинстве случаев коэффициент 0,1, что не соответствует современным международным стандартам. Так, однослойные бетонные конструкции, широко использованные в предыдущие годы для строительства зданий, не соответствуют современным энергетическим требованиям. А широко используемые в настоящее время для отделки внутренних поверхностей стен (перегородок) и подвесных потолков в гражданских (жилых, общественных, административных и т.д.) зданиях отделочные панели являются высокопожароопасными. Актуальным, является также вопрос предотвращения распространения горения по наружной поверхности зданий, облицованных алюминиевыми композиционными панелями (АКП).

Для достижения необходимого уровня энергосбережения и пожаробезопасности в зданиях и сооружениях необходимо применять материалы, которые обладают заданными теплотехническими и пожаробезопасными характеристиками, а также другими не менее важными

характеристиками, такими как: более низкой теплопроводностью, водо- и влагопоглощением, пониженными значениями пожарной опасности, повышенной долговечностью и относительно низкой себестоимостью.

Именно следствием требования современного градостроительства: повышение энергоэффективности и пожаробезопасности различных типов зданий и сооружений, снижение общего веса конструкций, современный дизайн, стало появляться на рынке строительных материалов, так называемые современные материалы конструкционного и неконструкционного характера, такие как сэндвич панели, высокоэффективные теплоизоляционные материалы и другие которые в современном строительстве вытеснили громоздких и тяжелых материалов.

Проведенные анализы показали, что в условиях резко континентального климата в Республике (высоких температур в летний период, требующих кондиционирования, и низких в зимний, требующих обогрева), почти половина всего энергопотребления приходится на отопление и горячее водоснабжение зданий. Поэтому повышение энергоэффективности зданий также может иметь значительные социальные эффекты. Внедрение энергоэффективных зданий будет способствовать созданию продуктивной занятости как в рамках секторов строительства, производства теплоизоляционной продукции и энергоэффективного оборудования, так и в смежных отраслях. Экономия и снижение затрат населения на коммунальные услуги по отоплению и обеспечению электроэнергией на 25-30%, могут способствовать направлению сэкономленных средств на дальнейшее улучшение энергоэффективности жилищ, удовлетворение других потребностей населения, на развитие предпринимательской деятельности.

Имеются также экологические выгоды: более высокая энергоэффективность снизит объем выбросов в атмосферу на 25-30% и, соответственно, уменьшит воздействие энергопотребления на изменение климата. Кроме того, повышение энергоэффективности в жилищном секторе

представляет собой меру по адаптации к изменению климата за счет улучшения защиты домов от неблагоприятных погодных условий.

Применением современных теплоизоляционных материалов в строительстве можно повысить и степень индустриализации работ, поскольку они обеспечивают возможность изготовления крупноразмерных сборных конструкций и деталей, сократить номенклатуру конструкций, уменьшить потребность в строительных материалах, существенно сократить расходы на отопление. Поэтому экономическая эффективность тепловой изоляции очевидна и затраты на нее окупаются сбережением тепла в течение 1 – 1,5 лет эксплуатации.

Температуростойкость (предельная температура применения) – способность материала сохранять физические свойства (структуру, прочность, плотность, форму) без существенных структурных изменений при температурных воздействиях. При определении температуростойкости с помощью приборов устанавливают изменение свойств материала – температурной линейной усадки или расширения (температурный коэффициент линейного расширения ТКЛР), механической прочности и плотности и др. Температуростойкость определяет наивысшую допустимую температуру применения материалов. Для различных материалов температуростойкость, °С, следующая:

Волластонит	1100;
Жаростойкий перлитобетон	500-1000;
Каменная вата.....	900-1000;
Керамические волокна.....	1100-1300;
Пенопласты.....	70-150;
Стеклянная вата.....	180-450;
Связующее (натриево жидкое стекло).....	700-900.

Велись исследования в направлении разработки технологии получения нового поколения трудногорючих и негорючих составов с эффективными тепло- и огнезащитными свойствами на основе высокодисперсных,

наноразмерных, порошкообразных дисперсных средств на основе местного минерального сырья, таких как вермикулит, волластонит и различные силикаты.

В качестве исходного местного сырья могут быть использованы вермикулит, волластонит и силикаты различной дисперсности.

Вермикулит–природный слоистый материал из группы гидрослюд, относящийся к алюминицево-магниевым силикатам.

При нагревании до 900–1000 °С природный вермикулит увеличивается в объеме в 15–20 раз. Распушенный таким образом вермикулит при охлаждении сохраняет свой объем с тончайшими прокладками воздуха между пластинками слюды, что и придает минералу многие его ценные свойства.

Исследования показали, что минеральное сырье (вермикулит, волластонит) успешно применяется в качестве материала обеспечивающегося несгораемого утеплителя, так как обладает высокими теплоизоляционными и жаропрочными свойствами, не токсичен, не подвержен гниению, препятствует распространению плесени, не имеет запаха. Например, обожженный вермикулит–эффективный утеплитель для засыпки перегородок, полов и потолков в жилых и производственных помещениях, коттеджах и дачных домиках. Обладая текучестью, при засыпке он заполняет даже самые малые пустоты. Слой вермикулит в 20 см по теплозащите эквивалентен кирпичной стене толщиной 1,5 м или бетонной стене толщиной 2м. Слой вермикулита на чердачных перекрытиях толщиной 5 см снижает потери тепла на 75%, толщиной 7,5 см - на 85%, а толщиной 10 см- на 92%.

По сравнению с обычными (песчаными) строительными растворами вермикулит-волластонитовые растворы имеют в 1–2 раза меньший объемный вес и в 4–6 раз меньший коэффициент теплопроводности и относятся к группе легких растворов.

Слой из цементно-вермикулит-воластонитовой штукатурки толщиной 2,5 см может заменить слой из цементно-песчаного раствора в 10–15 см. При толщине цементно-вермикулит-воластонитового штукатурного слоя 3 см толщина кирпичной стены может быть уменьшена на 25%, железобетонных конструкций на 15-20%.

Вермикулит-воластонитовые составы, применяемые в качестве теплоизоляции в промышленной энергетике при высокотемпературных технологических процессах, относятся к классу жаропрочных теплоизоляторов. На рис. 1-6 представлены результаты испытаний железобетонных конструкций, усиленных (обработанных) различными составами [71].

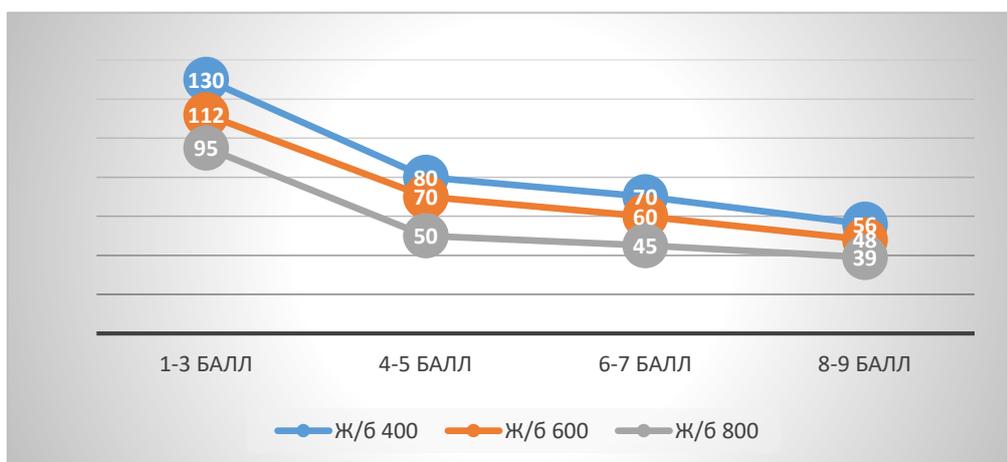


Рис.2.17 График испытания на сейсмо- и пожаростойкость железобетонных конструкций, обработанных воластонитовым составом

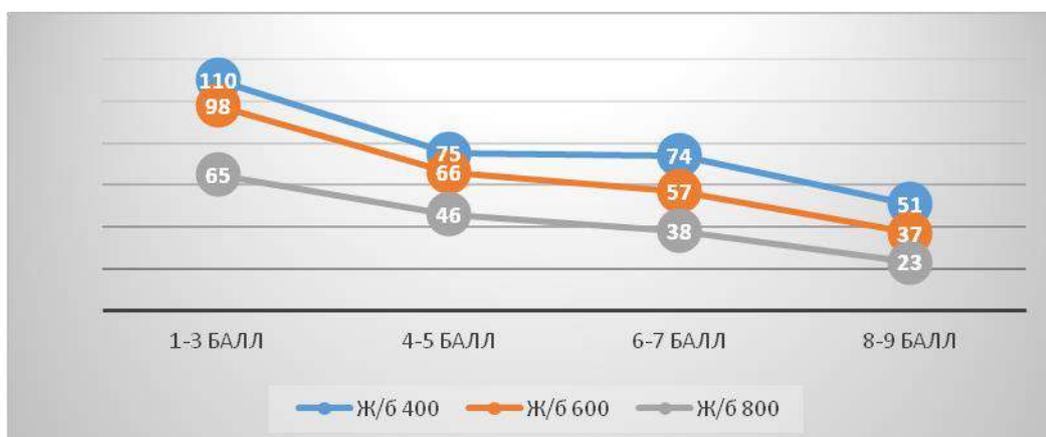


Рис. 2.18. График испытания на сейсмо-и пожаростойкость железобетонных конструкций усиленных каменной ватой

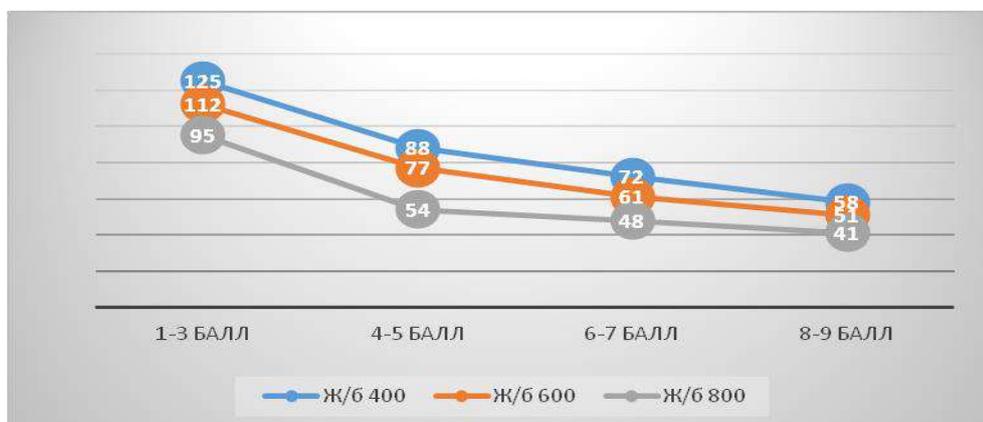


Рис. 2.19 График испытания на сейсмо- и пожаростойкость железобетонных конструкций обработанных вермикулитовым составом

Предельная температура их применения - 900°-1100 °С, коэффициент теплопроводности 0,09 Вт/(м К), пористость 80–85%, предел прочности при сжатии 1,1–1,2 МПА, объемная масса до 600 кг/м³, линейная температурная усадка при температуре 900°С не более 2%.

Размеры вермикулит-волластонитовых плит: длина 600 и 1200 мм, ширина 600 мм, толщина от 20 до 65 мм. (на графиках 1-6 ось ординат означает - время сопротивления горению).

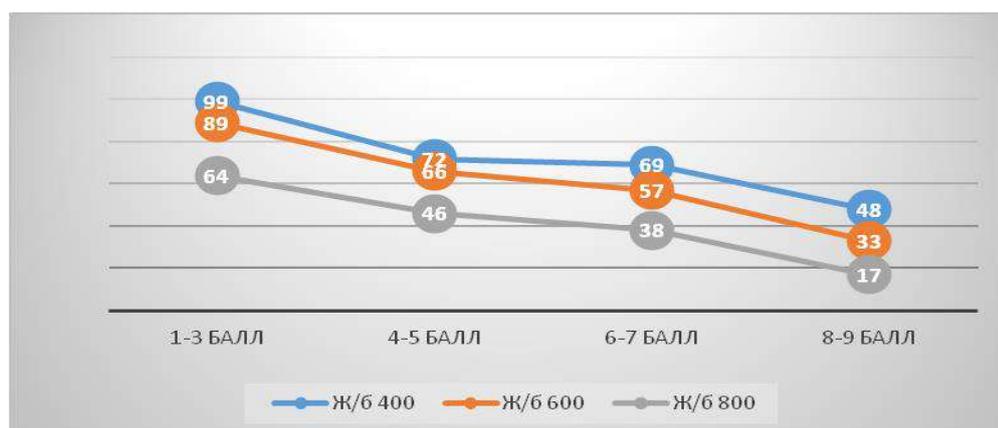


Рис. 2.20. График испытания на сейсмо- и пожаростойкость железобетонных конструкций усиленных стеклянной ватой

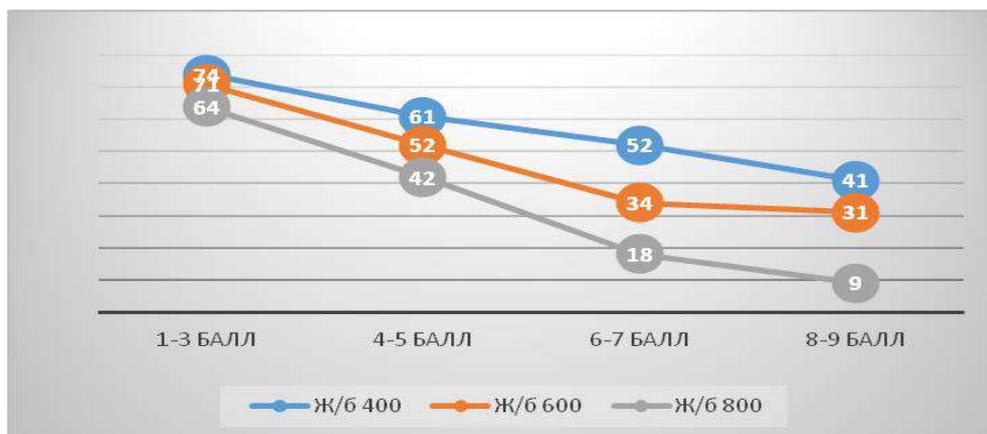


Рис. 2.21. График испытания на сейсмо- и пожаростойкость железобетонных конструкций, обработанных вермикулит-волластонитовым составом

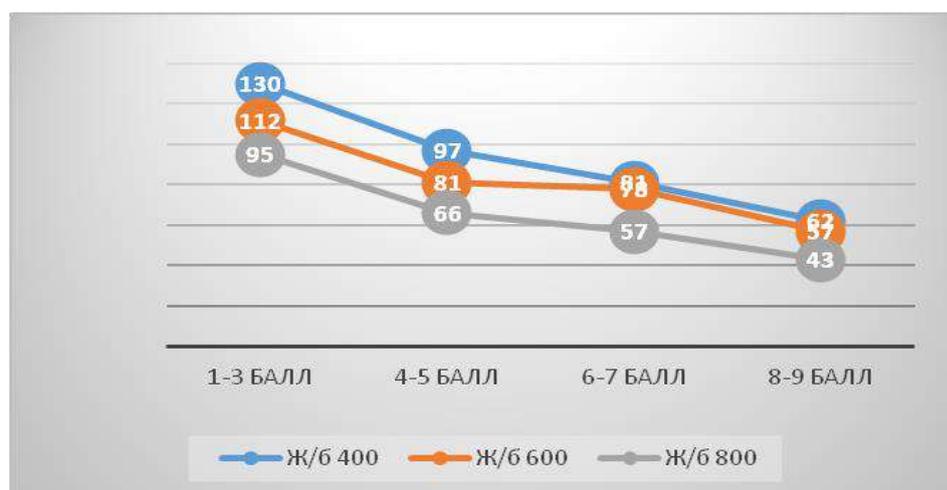


Рис. 2.22. График испытания на сейсмо- и пожаростойкость железобетонных конструкций, обработанных волластонитовым составом

Таким образом, наиболее эффективно проводить предварительное усиление зданий и сооружений специальными сейсмозащитными устройствами, но с высокой устойчивостью к воздействию пожара. Испытания строительных конструкций на сейсмо- и пожароопасный фактор показали, что при обработке железобетонных конструкций вермикулит-волластонитовым составами максимально способны повысить сопротивляемость совместному вектору сейсмо- и термо воздействия.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛООГНЕЗАЩИТНЫХ И ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВОВ

3.1. Исследование теплопроводности порошковых составов на основе тонкодисперсного минерального сырья

Тонкодисперсные порошки, в том числе и нанопорошки различных оксидов и минералов позволяют получать материалы с низкими значениями теплопроводности и могут быть использованы в качестве теплоизоляторов [54, 55]. Нами проводились сравнение коэффициентов теплопроводности широко применяемого за рубежом нанопорошка двуокиси кремния (Аэросил фирма Degussa, Германия) и тонкодисперсных порошков минералов вермикулита и волластонита, полученные в институте ИПиЛТ АН РУз.

Предмет исследования – нанопорошок диоксида кремния – рассматривается нами как тяжелый газ. Ввиду того, что эксперимент по определению коэффициентов теплопроводности осуществлялся на воздухе, принимается, что измерения проводились для смеси газов: воздуха и газа, состоящего из тяжелых частиц твердого вещества. Это допущение позволило применить для расчетов обычную теорию для теплопроводности газов. Общее уравнение теплопроводности, выражающее баланс теплоты в какой-то среде, имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = \frac{q}{c_v \rho} \quad (3.1)$$

где $\chi = \lambda / c_v \rho$ – коэффициент температуропроводности среды, λ – коэффициент теплопроводности, q – внутренний источник теплоты.

Эксперименты проводились в сферическом сосуде без внутренних источников тепла с поддержанием постоянной внешней температуры. В этом случае уравнение теплопроводности в сферических координатах выглядит:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.2)$$

Решая уравнение относительно T и предполагая, что $T = X(r)Y(t) + T_0$, получаем:

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.1. В эксперименте использовалась тонкостенная стеклянная колба - (1) радиуса $R_0 = 0,05$ м - (1). Внутри колбы, заполненной нанопорошком двуокиси кремния, были введены термодатчики в трубке из фторопласта - (2) с заданным относительно центра $r = 0$ (3) $r = R_0/2$ (4) положением, показания которых снимались мультиметрами - (6 и 7). Затем колба помещалась в печь - (5), в которой поддерживалась постоянная температура 170°C . Значения комнатной температуры составляло в пределах $23 - 27^\circ\text{C}$.

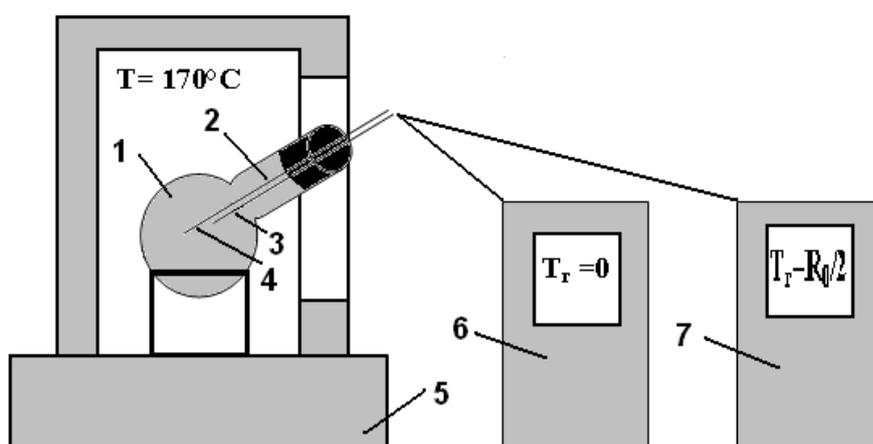


Рис 3.1. Схема экспериментальной установки для порошковых материалов.

Были построены графики зависимости температуры от времени для порошков Аэросила, минералов вермикулита и волластонита и их смесей с цементом (Рис. 3.1- 3.5.).

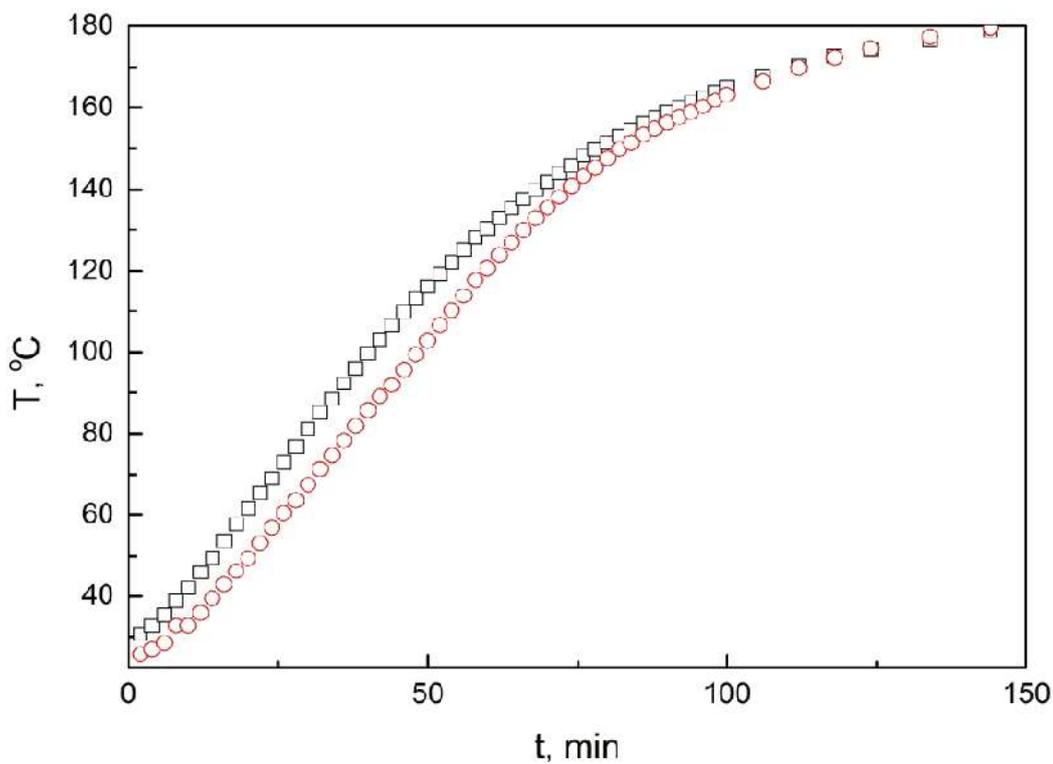


Рис. 3.2. Температура как функция времени на разных расстояниях (□-на половине радиуса, ○-в центре) для SiO₂.

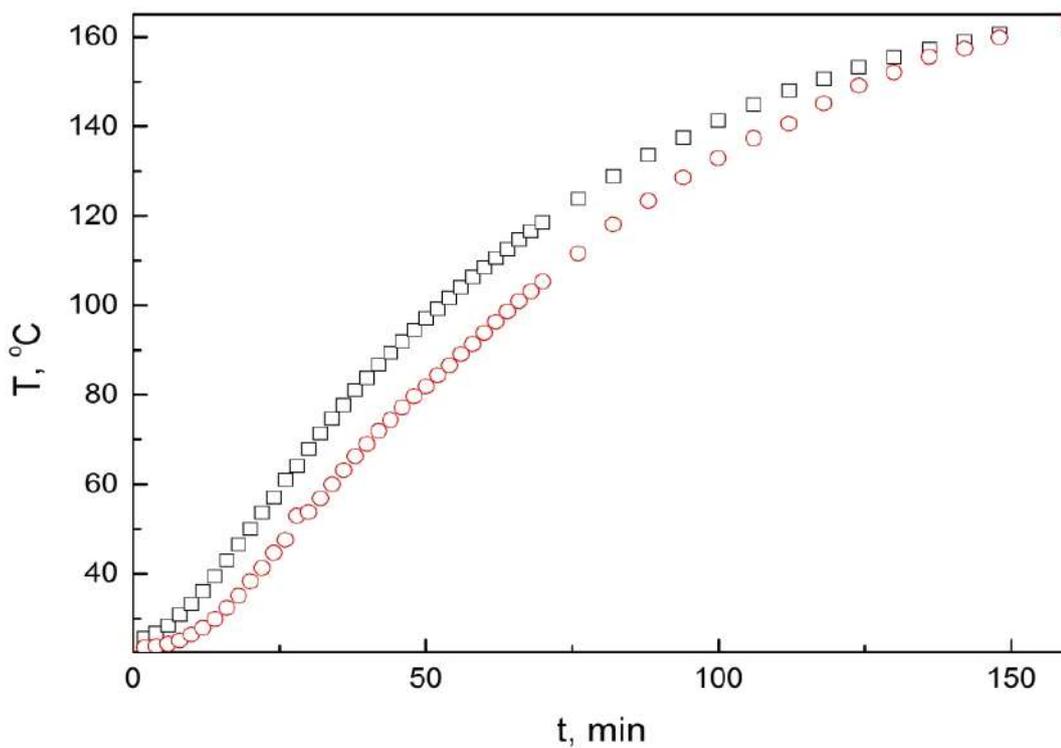


Рис. 3.3. Температура как функция времени на разных расстояниях (□-на половине радиуса, ○-в центре) для порошка вермикулита.

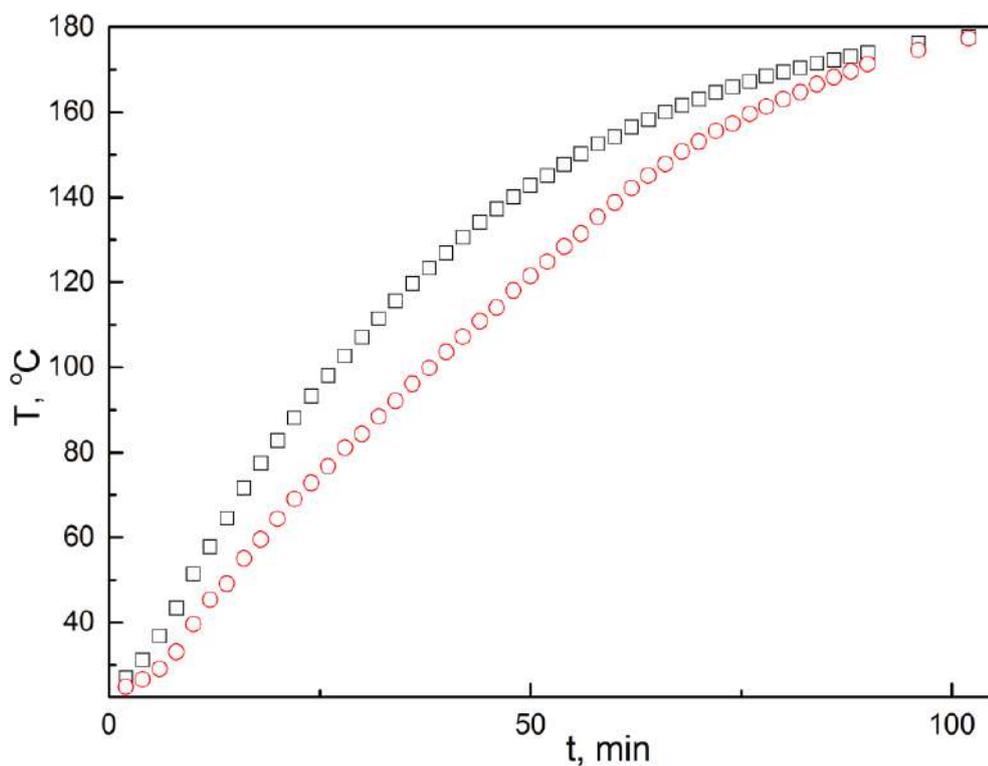


Рис. 3.4. Температура как функция времени на разных расстояниях (□-на половине радиуса, ○-в центре) для смеси цемента (М400) и термовермикулита.

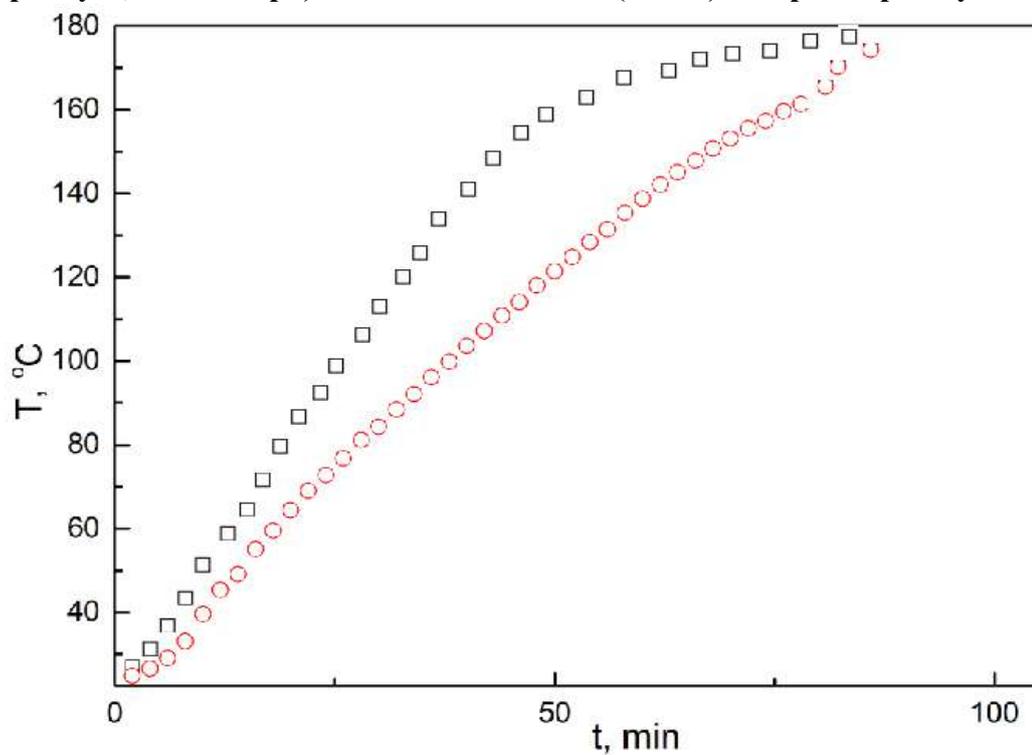


Рис. 3.5. Температура как функция времени на разных расстояниях (□-на половине радиуса, ○-в центре) для смеси цемента (М400) и минерала волластонита.

Температура внутри колбы, возможно, по экспоненте, стремится со временем к внешнему ее значению. Для проверки этого предположения на

основе экспериментальных данных построены соответствующие экспоненциальные зависимости от времени.

$$E = \exp\left(\frac{\chi}{\alpha^2} t\right) = \frac{T_0}{T_0 - T(r,t)} \frac{\frac{r}{\alpha}}{\sin\left(\frac{r}{\alpha}\right)} \quad (3.3)$$

на базе формулы (1) для $r = 0$ и $r = R_0/2$, где:

$$\alpha^2 = \frac{R_0^2}{40(1 + \sqrt{1 - 1,2(1 - \gamma)})}, \quad \gamma = \frac{T_0 - T(R_0/2,t)}{T_0 - T(0,t)} \quad (3.4)$$

Расчетные данные были сопоставлены с полученными отдельными экспериментальными точками. Экспонента достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальные данные, это свидетельствует о допустимости предположения о том, что изученные образцы можно считать тяжелым газом. Исходя из теоретических выкладок, рассчитывается значение коэффициента теплопроводности в каждый момент времени. Из этих графиков следует, что коэффициент теплопроводности мало меняется во время эксперимента, и, следовательно, можно найти его среднее значение:

$$\text{для Аэросила} - \lambda = (3,25 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$$

$$\text{для термовермикулита} - \lambda = (44 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$$

$$\text{для смеси термовермикулита с цементом} - \lambda = (106 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$$

$$\text{для смеси волластонита с цементом} \lambda = (251 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$$

Полученные значения коэффициентов теплопроводности нанопорошков двуокиси кремния (Аэросила), вермикулита, волластонита и их смесей малы по сравнению со стеклом ($630 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$) и сравнимы с воздухом ($24 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$), что делает их хорошими теплоизоляторами [59, 63,67].

3.2 Тепло- и огнезащитные свойства многокомпонентной полимерной краски

В плане защиты зданий и сооружений от быстрого распространения пламени наибольший интерес представляют полимерные огнезащитные краски, представляющие собой смесь связующего вещества, цветного пигмента и огнестойкого наполнителя. Такие краски выполняют следующие функции: защищают покрытый ими материал от воспламенения, выделяют при нагревании газы препятствующие процессу горения и поглощающие выделяемое при этом тепло.

Следует отметить, что наиболее широкое применение получили вспучивающиеся огнезащитные краски. Это краски, защитные свойства которых проявляются при действии огня и сильного пламени. Вспучивающийся слой краски состоит из дегидратирующегося вещества и веществ, способных вспениваться. При вспучивании огнезащитного слоя происходит постепенное выделение газов; причем образующаяся на поверхности газовая подушка препятствует прямому контакту поверхности с пламенем. В состав огнестойких полимерных красок входят в соответствующих пропорциях цветной пигмент, связующие добавки и жаростойкие наполнители.

В нашем случае для приготовления огнезащитной краски использовалась полимерная алкидная краска. Для получения готовой к применению огнезащитной краски сначала была подготовлена по специально разработанному рецепту сухая смесь из следующих составляющих: в качестве огнестойкого наполнителя использовалась высокодисперсные порошки пористого (термовермикулита) и сырого вермикулитового концентрата (ВК) с размером зерен 40-160 мкм, каолин с размером зерен 20–80 мкм, а в качестве вяжущего - сухой концентрат жидкого стекла (в отдельных случаях в жидком виде).

Сначала готовится сухая смесь, из вышеприведенных компонентов, затем полученная сухая смесь постепенно добавляется в полимерную алкидную краску, тщательно перемешивая до получения гомогенного состава.

Испытания проводились в особых теплофизических условиях. Для испытаний готовились деревянные бруски. Во всех экспериментах до испытаний покрытые теплозащитными составами бруски высушивались в тепловом шкафу при $50\pm 5^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. В качестве нагревательного модуля при проведении испытаний использовалась печь ПМ-8. При испытаниях рабочая температура нагрева образцов составляла 750°C , время нагрева образца – 120 секунд (2 минут), с возможностью последующего продления времени нагрева в зависимости от проявления положительных качеств покрытия.

Для исследований огнезащиты деревянных изделий применялись два вида огнезащитных композиций, а испытания проводились на двух типах деревянных брусках-образцах: первое - бруски с размером 90x55x25 мм и второе - бруски с размером 150x60x30 мм.

Для испытаний подготовлены составы огнезащитных красок следующего типа: «огнестойкий теплоизоляционный наполнитель» + «вяжущая компонента» + «полимерная компонента» с содержанием наполнителя от 8% до 95%. В составе огнезащитной композиции в качестве огнестойкого теплоизоляционного наполнителя использовались: не вспученный вермикулит – порошок с размером зерен 40-160 мкм, вспученный вермикулит с размером зерен порядка 40–80 мкм и каолиновый порошок с размером зерен 40-80 мкм.

С использованием в качестве полимерной компоненты алкидной краски было подготовлено семь составов, которые подмешивались к краске в соотношении 1:1 и образовывали цветное огнезащитное покрытие. Испытано семь следующих огнезащитных составов, примешиваемых к алкидной краске: 1) волластонит 5 % + жидкое стекло 95%, 2) вспученный вермикулит

40 % + сырой вермикулит 10% + жидкое стекло 40% + волластонит 10%; 3) не вспученный вермикулит 90% + жидкое стекло 5% + волластонит 5%; 4) не вспученный вермикулит 75% + жидкое стекло 20%+волластонит 5%; 5) не вспученный вермикулит 50% + жидкое стекло 50%+ волластонит 5%; 6) не вспученный вермикулит 10% + жидкое стекло 85%+волластонит 5%; 7) жидкое стекло 50%+ волластонит 40%+не вспученный вермикулит (Рис. 3.6).

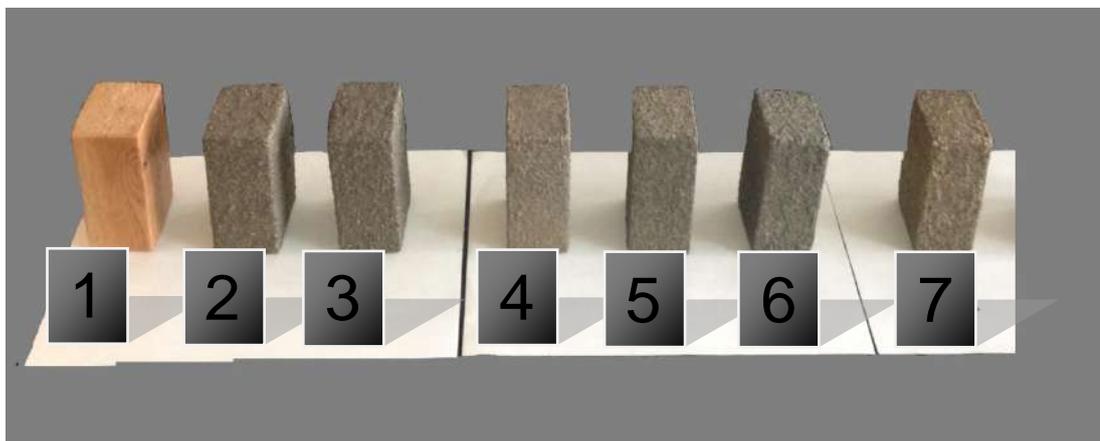


Рис. 3.6. Образцы обработанных огнезащитными составами деревянных брусков (до испытаний)

По результатам измерений, которые приведены в таблице 3.1 было установлено, что наибольшая температура отходящих газов наблюдалась при испытании контрольного образца (без огнезащитного покрытия). Контрольный образец при внесении в печь начал активно гореть и через 120 секунд потерял 16% массы - имел сильно обуглившуюся поверхность. Самыми огнестойкими оказались бруски, покрытые составами, содержащими 95, 75 и 50 масс. % не вспученного вермикулита – образцы № 3, № 4 и № 5. При испытаниях брусков, покрытых огнезащитными составами, наблюдалась следующая динамическая картина происходящих процессов, определяемая по температуре отходящих газов: в течение 5-6 минут температура отходящих газов составляла 145-150°C, что указывало на меньшие значения эффективности горения образца [33, 68, 71].

Тепловая энергия при этом идет на выделение воды из сырого порошка вермикулита и на нагревание самого защитного (газового) слоя. Причем

защитный слой покрытия вспучивается и покрывается мелкими воздушными пузырьками. По истечении 8-10 минут горения тепло начинает достигать деревянной основы, и температура отходящих газов достигает 120–130°C. Общая картина испытания различных образцов такова: бруски, покрытые составом с не вспученного вермикулита и волластонита выдерживали температуру в пределах 800°C в течение 616 секунд (более 10 минут), а бруски с покрытием, содержащим 75% не вспученного вермикулита, выдерживали температуру 424 секунд (около 7 минут). После 1-2 минут испытания покрытие на них начинало обугливаться и вспучиваться, сами бруски при этом практически сохраняли свою целостность. За последующие 2-3 минуты видимая картина внешнего вида брусков практически не менялась. Некоторые образцы после 7-8 минут испытания начала обугливаться поверхность образца.



Рис. 3.7. Образцы обработанных огнезащитными составами деревянных брусков (после испытаний)

Покрyтия, содержащие вермикулит в количестве 8– 10% начинали обугливаться на 3-4 минутах. Брусок № 1 с защитным покрытием на основе каолинового порошка выдерживал температуру 550°C около 3 минут. А брусок № 7 с покрытием на основе жидкого стекла и бентонита начинал обугливаться с малой степенью пенообразования (Рис. 3.7).

Таблица 3.1

**Результаты огневых испытаний деревянных брусков
размером 90х55х25мм**

№	Масса образца, г		Потеря массы		Температура отходящих газов °С	Состояние бруска-образца
	До исп.	После исп.	<i>Дт</i>	%		
Конт.	106,8	89,7	17,1	16	185-188	При поступлении воздуха начал гореть
1	118,4	110,1	8,3	7,0	170-175	При поступлении воздуха начал гореть
2	122,0	111,2	10,8	8,8	177-180	Защитный слой частично отошел
3	139,8	137,0	2,8	2,0	160-162	Отслоение слоя малое
4	109,8	104,3	5,5	5,0	175-177	Отслоение слоя среднее
5	121,6	117,8	3,8	3,0	165-168	Отслоение слоя малое
6	137,2	129	8,2	6,0	170-172	Отслоение слоя сильное Начал гореть
7	129,4	117,8	11,6	9,0	178-180	Обугливание

Анализ процессов испытания брусков позволяет сделать следующие выводы:

- наиболее теплостойкими оказались покрытия (№ 3–№ 5) с содержанием огнестойкой компоненты – сырого вермикулита – от 50 до 95%, с наименьшими массовыми потерями 2-5% (Таблица 3.1); - другие минеральные соединения, в частности минерал каолин, показали себя в качестве носителей средних жаростойких качеств. Из данных таблицы 3.1 видно, что контрольный образец (образец без защитного покрытия) потерял более 1/6 часть массы и сильно обуглился по поверхности. Как уже отмечалось выше, наименьшую температуру отходящих газов, напрямую связанную с активностью процесса горения материала, имеют образцы №3–№5, покрытые составом, содержащим от 50 до 95 масс. % порошка сырого вермикулита. Эти бруски-образцы обгорели лишь поверхностно, практически сохранив форму и прочность.

Был также испытан составы теплозащитных красок по схеме: «пористый наполнитель» + «связующая компонента» + «полимерная

компонента». Изучено влияние концентрации связующей компоненты – пористого силиката кальция полученного по разработанной новой методике (а также минерала волластонита) – на теплозащитные качества такой композиции. Причем доля пористого наполнителя менялась от 0,10 до 0,45%, доля силиката кальция варьировалась от 0,20 до 0,45%, а доля полимерной компоненты составляла 0,20%. Предварительные результаты показали, что огнезащитные качества композиции зависят от плотности (концентрации) силиката натрия: чем выше плотность силиката натрия, тем выше огнезащитные свойства такого состава. Поскольку разрабатываемые составы должны хорошо наноситься на защищаемую поверхность, доля силиката натрия, как показали опыты, не должна превышать 0,30-0,35%. При таких соотношениях силикатной компоненты сохраняются как огнестойкие качества связующей компоненты, так и адгезийные ее свойства в сложной смеси. При содержании доли силиката натрия более 0,35-0,40% смесь начинала пениться и набухать, обнажая при этом некоторую часть деревянной поверхности.

Проведенные лабораторные испытания многокомпонентных составов, подмешиваемых к полимерным краскам, в условиях, приближенных к условиям пожаров, позволяют сделать предварительное заключение о том, что строительные и отделочно-декоративные покрытия и смеси с содержанием тонкодисперсного вермикулита в количестве от 50 масс. % и выше в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.044-89 можно отнести к группе трудногорючих материалов.

3.3 Теплозащитные свойства сухой защитной смеси на основе натриевого жидкого стекла и минерального сырья

В настоящее время все большее распространение получили силикатные огнезащитные материалы, так как технология их изготовления относительно проста, они эффективно предохраняют деревянные и металлические конструкции и материалы от воздействия огня. Кроме того, продуктом их

термодеструкции является углекислый газ и водяной пар, т.е. токсичные вещества при их горении не образуются. Область применения различных составов огнезащитных смесей и покрытий определяется с учетом требуемого предела огнестойкости деревянной или металлической конструкции, ее типа, действующего вида нагрузки, температурно-влажностного режима эксплуатации, степени агрессивности окружающей среды и др. факторов.

В связи со сказанным выше, для решения задачи получения огнезащитного строительного-отделочного материала был проведен цикл работ по разработке сложной сухой композиции, которая для дальнейшего употребления должна разбавляться в нужном соотношении, например, вододисперсионным составом. Сама сухая смесь готовится на основе тонкодисперсного сырья с включением нескольких компонентов. Наверное основную огнезащитную функцию выполняет минерал вермикулит, представленный в композиции в трех видах: тонкоизмельченный концентрат сырой породы, и две его модификации: одна из которых – вспученный вермикулит, а другая – вермикулитовые концентраты модифицированные, одна часть ВКМ-1, а вторая ВКМ-2 а также минерал волластонит.

Вермикулитовый концентрат, активированный азотной кислотой (и далее модифицированный) ВКМ-1, а активированный (и далее модифицированный) ортофосфорной кислотой – ВКМ-2. Описываемые ниже сухие огнезащитные смеси в ряде случаев содержат именно такие огнестойкие компоненты.

Были подготовлены четыре типа таких огнезащитных смесей следующих составов:

- Проба №1: вермикулит не вспученный – 50%, вермикулит вспученный – 10%, волластонит – 10%, сухой концентрат жидкого стекла – 30%.

- Проба №2: вермикулит не вспученный – 15%, вермикулит вспученный – 15%, волластонит – 10%, сухой концентрат жидкого стекла – 60%.

- Проба №3: модифицированный вермикулит ВКМ-1 – 10%, модифицированный вермикулит ВКМ-2 – 10%, вермикулит вспученный – 20%, волластонит – 30%, сухой концентрат жидкого стекла – 30%.

- Проба №4: вермикулит не вспученный – 30%, вермикулит вспученный – 30%, волластонит – 10%, сухой концентрат жидкого стекла – 30%.

Испытания проводились в теплофизических условиях:

Проведенные испытания показали следующие результаты. Проба № 1 после 2-х минут нагрева при 750°C и последующего остывания в течение 60 минут образец имел обугленный внешний вид. Потеря массы составила 16,5%. Покрытие полностью измельчилось и отслоилось (в первую очередь, по причине большого содержания сырого вермикулита), показывая не удовлетворительные адгезийные качества. Такое сильное отслаивание привело к обугливанию поверхности образца и появлению мелких и глубоких трещин в его объеме. При такой потере массы и сильном обугливании с появлением трещин огнезащитная смесь, нанесенная на испытуемый образец, может быть отнесена лишь к III группе огнезащитной эффективности по требованиям ГОСТа 16363-98. Таким образом, огнезащитный состав, нанесенный на образец № 1, показал достаточно низкие огнестойкие качества.

Проба № 2 после 2-х минут нагрева при 750°C и последующего остывания в течение 60 минут покрытие образца сильно деформировалось. Относительно высокое содержание силиката натрия (жидкого стекла) привело к тому, что покрытие стало пузыриться, пениться и отслаиваться, местами открывая поверхность образца. Очевидно, что при увеличении времени нагрева образца целостность покрытия нарушится еще более, что будет сопровождаться обугливанием поверхности образца. В данном

испытании потеря массы составила 9,8%. Такая относительно высокая потеря массы переводит данное огнезащитное покрытие во II группу огнезащитной эффективности. Итоговый результат испытания данного огнезащитного состава – неудовлетворительный.

Проба № 3 после 2-х минут нагрева при 750°C и последующего остывания в течении 60 минут покрытие образца практически не изменилось внешне. Целостность покрытия практически не нарушена. Слева показан образец с нанесенным покрытием до начала испытаний. Образцы Проб № 1, 2 и 4 до начала испытаний не приведены, поскольку все они похожи на образец, приведенный на рисунке 3.8 слева. Можно также отметить появление небольших трещин в покрытии. Хорошо проявляются адгезийные качества такого огнезащитного состава, поскольку совершенно отсутствуют признаки его отслоения. Это, в первую очередь, связано с более высоким содержанием жидкого стекла и каолина как пластификатора состава. На удачный подбор состава указывает и то обстоятельство, что воздействие высокой температуры (750°C) почти не изменило внешний вид покрытия. Практическая неизменность внешнего вида указывает на то, что внутренняя (деревянная) часть образца подвергалась высокой температуре ограниченное время. В этом, в первую очередь, проявилась защитная роль эндотермических эффектов, порожденных активацией вермикулита кислотами. Это обстоятельство частично снизило рабочую температуру горения, что позволило нанесенному покрытию достаточно эффективно показать защитные качества. Потеря массы после 2 минут горения при 750°C составила 4,5 %. Это позволяет отнести данный огнезащитный состав к I группе огнезащитной эффективности по требованиям ГОСТа 16363-98. Иными словами, огневое испытание данного огнезащитного состава дало положительный результат [72, 74].

Проба №4 после 2-х минут нагрева при 750°C и последующего остывания в течении 60 минут покрытие четвертого образца оказалось местами отслоенным, в первую очередь, по причине относительно низкого

содержания каолина-пластификатора. Имеет место также отдельное нарушение целостности покрытия, проявляющееся в частичном отслоении материала покрытия, что приводит к обугливанию поверхности образца, сопровождающееся общей потерей массы 8,5%. Адгезионные качества покрытия также не очень высокие, поскольку, как уже указывалось, имеет место частичное отслоение самого покрытия. Все это позволяет с большой натяжкой отнести данное покрытие к I группе огнезащитной эффективности по требованиям ГОСТ 16363-98. Отметим также, что само значение потери массы 8,5% практически находится вблизи граничного значения 9%, определяющего верхнюю границу для интервала потери массы в I-й группе огнезащитной эффективности. Так что пробу № 4 можно отнести к указанной выше I группе только по формальным признакам.

В действительности же наблюдается частичное обугливание поверхности образца, и при более длительном (чем при испытании) огневом воздействии потеря массы составила бы недопустимо высокие значения.

Таким образом, проведенные испытания огнезащитных составов и исследование их огнестойких качеств позволили сделать следующие заключения:

- 1) содержание сухого концентрата жидкого стекла в огнезащитном покрытии не должно превышать 35-40 масс. %. При превышении этих значений нанесенный на поверхность состав при воздействии огня начинает пузыриться (пениться) и отслаиваться, открывая защищаемую поверхность.

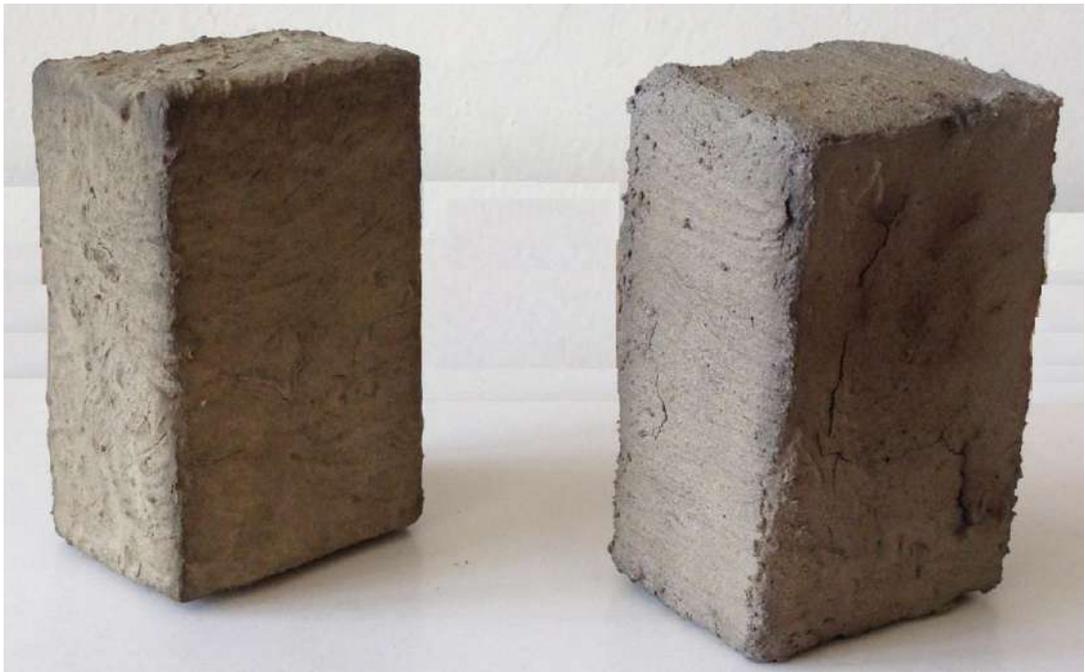


Рис. 3.8. Образец до испытания (слева) и после нагрева в течение 120 с при 750°C (справа)

Иными словами, жидкое стекло усиливает адгезийные и пластические качества смеси лишь при концентрациях, не превышающих 30-35 масс. %.

3.4 Вспучивающиеся составы для огнезащиты сейсмозащитных строительных конструкций

Способы огнезащиты металлических конструкций, которые применялись, в основном, в XX веке: бетонирование, оштукатуривание, а также отделка их с помощью листовых теплозащитных материалов, трудоемки, они серьезно нагружают конструкцию, что вносит известные ограничения при проектировании и строительстве. Вследствие требований современного градостроительства, таких как снижение общего веса конструкций и улучшение дизайна, стали появляться на рынке строительных материалов современные огнезащитные материалы: вспучивающиеся краски, лаки, мастики и др., которые постепенно вытесняли громоздкие способы огне и теплозащиты.

Применение современных эффективных вспучивающихся материалов позволили исключить традиционные громоздкие и дорогостоящие способы

огнезащиты конструкций, снимая дополнительные нагрузки на конструкции и облегчая их.

Современная практика применения огнезащитных покрытий предъявляет к ним более жесткие требования, которые включили в себя широкий спектр параметров: долговечность, тонкослойность, коррозионная стойкость, звукоизолирующие свойства, сильные адгезионные свойства, эстетичность, вибростойкость, химическая стойкость, стойкость к агрессивным средам, нетоксичность, а также малая дымообразующая способность.

На сегодняшний день актуальными задачами в области обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений остаются:

- повышение пожарной безопасности зданий и сооружений до требуемого стандартами состояния за счет повышения огнестойкости конструкций с использованием различных средств огнезащиты;

- повышение класса конструктивной пожарной безопасности;

- повышение пожарной безопасности строительных конструкций за счет использования огнезащитного покрытия с соответствующими показателями надежности и качества.

К числу объектов, для которых проблема эффективной огнезащиты имеет особенное значение, относятся:

- строительные конструкции с нормируемыми пределами огнестойкости (колонны, балки, ригели, плиты перекрытий, рамные конструкции);

- огнестойкие и огнезащищенные воздухо- и газопроводы систем защиты зданий и сооружений;

- различные типы кабельных коммуникаций (силовые, осветительные, контрольные) и кабельные проходки через огнестойкие строительные конструкции;

- объекты и некоторые элементы нефтегазодобывающего нефтехимического комплекса.

Большинство типов строительных конструкций обладают высокой чувствительностью к воздействию огня и температуры. Металлические и железобетонные конструкции при достижении предельных температур (500°С) теряют свою прочность, при нагревании разрушаются, способствуя распространению огня. Поэтому обеспечение эффективной огнезащиты является на сегодняшний день одной из актуальных задач современности.

Для решения этой задачи необходимо разработать эффективные средства защиты, которые удовлетворяли бы всем современным требованиям безопасности, в частности огне- и теплозащиты, экологии, экономии и эксплуатационным качествам строительных конструкций и элементов зданий.

Известно, что огнезащита предназначена для повышения фактического предела огнестойкости конструкций до требуемых значений, для ограничения предела распространения огня по конструкциям, при этом обращается внимание на сокращение так называемых побочных эффектов (дымообразования и выделения газообразных токсичных веществ).

Огнезащита конструкций является составной частью общей системы мероприятий по обеспечению пожарной безопасности и огнестойкости зданий и сооружений. Она направлена на снижение пожарной опасности конструкций, обеспечения их требуемой огнестойкости. В число основных задач огнезащиты входят профилактические мероприятия: предотвращение загорания, прекращение развития в начальной стадии пожара, создание «пассивной» локализации пожара, ослабление опасных факторов пожара, расширение возможности применения новых прогрессивных проектных решений [9].

Существуют следующие способы защиты строительных конструкций от огневого воздействия:

- бетонирование, оштукатуривание, обкладка кирпичом;
- облицовка объекта огнезащиты плитными материалами или установка огнезащитных экранов на отnose;
- нанесение на поверхность огнезащитных покрытий (окраска, обмазка, напыление и др.);

- пропитка конструкции огнезащитным составом;
- комбинированный способ, представляющий собой сочетание выше приведенных способов.

Одним из основных направлений повышения уровня пожарной безопасности зданий и сооружений является эффективное обеспечение огнезащиты металлических конструкций, кабельных линий, элементов, используемых в помещениях.

Эффективность применения вспучивающихся огнезащитных покрытий обусловлена следующими факторами:

- эндотермическим отводом тепла, расходуемого на различные фазовые и химические превращения ингредиентов в процессе образования пенного слоя. Выделяющиеся при этом негорючие и не вредные для окружающей среды газообразные продукты, такие как углекислый газ, азот, пары воды, проходя через нагретые слои формирующегося пенного материала, значительно охлаждают его, отводя тем самым значительную долю энергии;

- термическим сопротивлением образующегося пенококса, зависящим от его теплопроводности, термостабильности, толщины, строения, жесткости, кинетики и условий его получения;

- способностью отражения (поглощения) падающего теплового потока поверхностью образующегося пенококса. Вспененный кокс также ограничивает диффузию летучих продуктов деструкции полимера к пламени и, наоборот, кислорода воздуха к поверхности разлагающегося полимера. Увеличение выхода карбонизированных продуктов и толщины пенослоя уменьшает количество поступающих в зону горения летучих веществ, снижает интенсивность теплового потока к нижележащим слоям покрытия. Увеличение термостойкости кокса приводит к росту температуры его поверхности и способствует повышению затрат на нагрев. Морфология кокса влияет на его теплопроводность, проницаемость, способность к выгоранию и тлению.

Современное строительство зданий и сооружений, особенно, промышленного назначения не обходится без использования металлических конструкций и элементов. И известно, что защита металлических конструкций зданий и сооружений определяется многими факторами: величиной требуемого предела огнестойкости конструкций; типа защищаемой конструкции и расположения защищаемых поверхностей в пространстве (колонны, стойки, ригеля, балки, связи); вида нагрузки, действующей на конструкцию (статическая, динамическая); температурно-влажностными условиями эксплуатации и производства работ по огнезащите; степени агрессивности окружающей среды по отношению к огнезащите и материалу конструкции, а также степени агрессивности материала огнезащиты по отношению к металлу; увеличением нагрузки на конструкцию за счет массы огнезащиты; моментами монтажа огнезащиты (во время возведения зданий или их реконструкции); экономическими требованиями к конструкциям.

В последние десятилетия множество новых огнезащитных покрытий нашло широкое применение для защиты металлоконструкций. Разработано большое число разнообразных составов огнезащитных вспучивающихся покрытий на основе минеральных и органических связующих. Их наносят на поверхность конструкций из металла тонким слоем толщиной от 1-2 до 5-6 мм. При температурах порядка 200-500°С они начинают вспучиваться и образуют пористый термоизоляционный слой толщиной до 3-4 см и больше. Благодаря образованию пористого слоя с низкой теплопроводностью предотвращается быстрый нагрев защищаемых элементов.

Огнезащитные материалы представляет собой, как правило, многофазную систему из органических и (или) неорганических компонентов. Облегченные огнезащитные материалы готовятся на основе минеральных и органических связующих с использованием пористых и волокнистых наполнителей и различных специальных добавок, выполняющих различные важные (повышающие адгезию, улучшающие физико-механические свойства и другие) функции. Из минеральных связующих во вспучивающихся составах

наиболее часто используют растворимое жидкое стекло, представляющее собой водный раствор силиката натрия или калия. Помимо доступности, жидкое стекло обладает рядом преимуществ перед цементом, фосфатными и другими вяжущими. Это, отсутствие токсичности, высокая адгезия к стали и способность увеличиваться в объеме при нагреве. Повышение водостойкости растворимого стекла достигается добавками кремнефтористого натрия, портландцемента, молотого доменного шлака и др. Помимо вышеприведенных преимуществ, жидкое стекло (особенно натриевое) имеет ряд недостатков, мешающих получению эффективных огнезащитных покрытий, которые можно устранить модифицированием их различными способами. Огнезащита с помощью таких облегченных покрытий (плотность 200-300 кг/м³) является эффективным способом повышения огнестойкости конструкций.

Из работ по созданию пассивных средств огнезащиты особое внимание заслуживают разработки стран производителей таких как Россия, Великобритания, Германия, Нидерландия, США, Япония, Китай и др.

В настоящее время в России активно и устойчиво внедряется огнезащитная продукция таких фирм-производителей, как «Ассоциация Крилак», «Научно-производственная лаборатория 38080», «Теплоогнезащита» (г. Сергиев Посад), НПП «Техсервисвермикулит» (Челябинск), ООО «ЭнЦентр» «Утро», «НЕОХИМ», «Научный инновационный центр строительства и пожарной безопасности» (Санкт-Петербург) и множества других.

На основе жидкого стекла в России разработано несколько типов огнезащитных обмазок: ОФП-ММ, ОФП-МВ, ОФП-10, ОФП-11 и множество других составов. Эти составы отличаются, в основном, различными видами наполнителей, добавок и отвердителей. Они имеют низкую среднюю плотность, низкий коэффициент теплопроводности, обладают высокими огнезащитными свойствами.

А также из российских разработок в области огнезащитных материалов можно привести огнезащитную мастику «Феникс ПВУ» на основе водной

дисперсии синтетического пленкообразователя, предназначенная для заполнения швов и трещин огнезащищенных монолитных и сборных конструкций, герметизации стыков при монтаже огнезащищенных изделий. Разработанный терморасширяющийся огнезащитный состав на водной основе «Феникс СЕ» предназначен для огнезащиты кабельной продукции, а также для защиты стальных конструкций. Огнезащитный терморасширяющийся состав «Феникс СТВ» на водной основе предназначен для эффективной огнезащиты стальных строительных конструкций. «Феникс СТВ» целесообразно применять на действующих предприятиях с постоянным пребыванием людей и повышенными требованиями по взрывопожарной безопасности, в помещениях с ограниченной вентиляцией и особыми санитарно-эпидемиологическими требованиями.

Анализ литературных источников показывает [35, 67, 72], что в последние годы прослеживается тенденция повышения интереса к созданию огнезащитных составов для строительных конструкций, в которых эффект достигается за счет:

- высокотемпературных неорганических связующих: алюмофосфатных, алюмоборфосфатных, алюмохромфосфатных и других, совместимых с такими компонентами как двуокись титана, оксид магния, двуокись кремния, гидроксид алюминия;
- высокотемпературных органических связующих;
- мочевиноформальдегидных или мочевиномеламиноформальдегидных смол;
- антипиренов: полифосфата аммония, алкилфосфоновых кислот и др.;
- специальных вспучивающихся компонентов - оксидированного графита, отходов полистирола и др.

Значительную группу огнезащитных покрытий составляют составы на основе фосфатных вяжущих, минеральных пористых заполнителей и волокнистых материалов. Содержание фосфатного вяжущего в них находится в пределах от 16 до 85 %. Расход вяжущего определяется видом наполнителя и его пористостью.

В целях нахождения эффективных способов защиты от теплового воздействия на металлические конструкции нами проведены исследования для получения эффективных составов и вспучивающихся огнезащитных покрытий на их основе.

Разработаны эффективные составы для получения покрытий на основе вермикулита-порошка и минерала волластонита, а также проведены эксперименты по выявлению его эффективности при защите металлических конструкций. Составные модули такого эксперимента, проведенного в условиях соответствующих положению НПБ 236-97, приведены на рисунке 1. Состав исследуемого огнезащитного состава следующий:

10 масс. % порошковый сырой вермикулит, 10 масс. % порошковый минерал волластонит, 5 масс. % обработанные ортофосфорной кислотой древесные стружки, 5 масс. % порошковый карбонат кальция (мрамор, мел), базальтовое волокно 1-2 масс. % и 68-69 масс. % натриевое жидкое стекло.

Время, в течение которого нагревалась металлическая пластина и фиксировалась температура с противоположной ее стороны, составляло 150 минут. Температура металлической пластины определялась с помощью термопары хромель-алюмель. После двух часов нагревания пластины с покрытием визуально не было обнаружено каких-либо заметных нарушений покрытия. Результаты эксперимента приведены на рис.2.

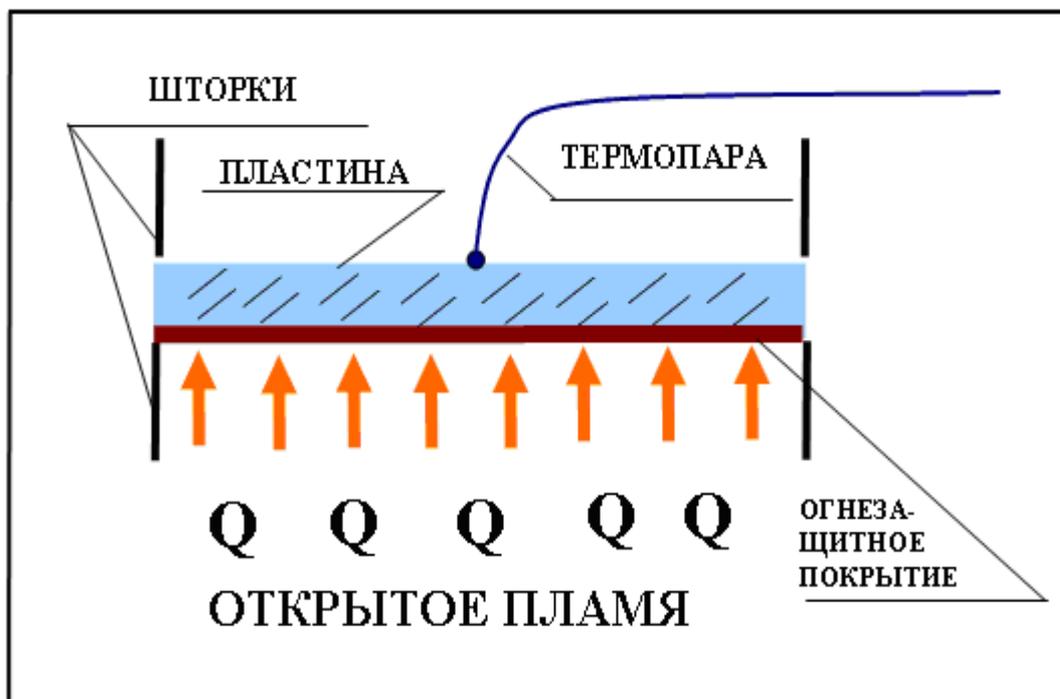


Рис. 3.9. Схема эксперимента по измерению огнезащитных свойств покрытий для металлических изделий и конструкций

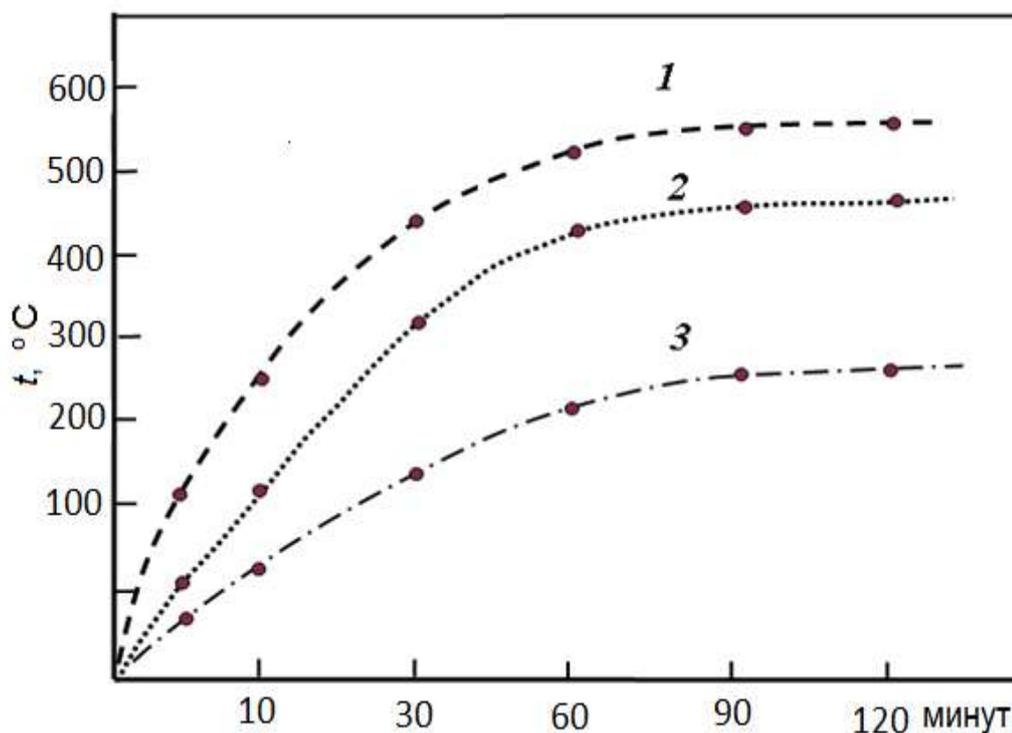


Рис. 3.10. Температура металлической пластины площадью 100 см^2 и толщиной 1 см при нагревании одной ее стороны в течение двух часов при температуре $900-1000^\circ\text{C}$: 1-без огнезащитного покрытия, 2 - с огнезащитным покрытием толщиной 0,15 см, 3 - с огнезащитным покрытием толщиной 0,25 см

На рис. 3.10 показаны температурные кривые нагревания пластины. Хорошо видно, что после 15-20 минут нагревания разница в температуре на

кривых 1 и 2 составляет 50-60°C, а разница температуры между кривыми 1 и 3 составляет 120-130°C и сохраняется до конца эксперимента в течение 150 минут.

Таблица 3.2.

**Измерения температуры металлической пластины покрытой
огнезащитным составом**

№	Толщина покрытия на стальном пластине, см	Время достижения критической температуры для стали (500 °С), мин.
1	Без огнезащитного покрытия	25±5
2	С огнезащитным покрытием толщиной ≈ 0,10	45±5
3	С огнезащитным покрытием толщиной ≈ 0,15	50±5
4	С огнезащитным покрытием толщиной ≈ 0,25	95±5

Примечание: Нагревание проводилось в течение 2-х часов при 860-900°C .

Толщина огнезащитного покрытия изменялась от 0,15 см до 0,25 см. При максимальной толщине покрытия (≈0,25 см) можно было понизить температуру пластины на 135°C (относительно пластины без покрытия). Размер зерен всех порошков составляет меньше 160 мкм. Таким образом, рассматриваемый состав, позволяет заметно снизить температуру горения, имея низкие теплопроводящие свойства уже при относительно небольших толщинах защитного слоя (порядка 0,20-0,25 см). Это обстоятельство в ряде случаев может оказаться решающим фактором в задаче выбора типа огнезащитного покрытия для деревянных и металлических конструкций и материалов.

Во множествах разработках для улучшения теплоизоляционных свойств огнезащитных покрытий в исходный состав введены вспученный перлит, вермикулит, полые фосфатные микросферы, отходы пенополиуретана и пенополистирола, асбестовые, каолиновые, минеральные и стеклянные волокна и другие наполнители [44, 53]. Полые фосфатные микросферы повышают механическую прочность за счет создания в покрытии жесткого скелета и обеспечивают высокие теплофизические характеристики покрытия. В сочетании с термообработкой тонкомолотой

смеси глины и фосфатного связующего получается однородный материал, характеризующийся меньшим количеством внутренних напряжений, а также позволяющий снизить содержание в составе фосфатного связующего и оксидов двухвалентных металлов. В качестве волокнистых наполнителей используют асбест хризолитовый, минеральную вату и стекловолокна. Добавки глинозема, шамота, магнезита, молотого доменного шлака повышают огнеупорность и снижают усадку огнезащитного состава, что в свою очередь дает дополнительный временной фактор обеспечения эффективного тушения для подразделений [14].

Кроме преимуществ (сравнительно низкой стоимости из-за меньшего расхода, а также технологичности применения) вспучивающихся покрытий свойственны некоторые недостатки. Например, способность адсорбировать влагу, приводящая к коррозии металла конструкции и ухудшению свойств самого покрытия, а также наличие благоприятной среды для развития внутри слоя вспучивающихся красок колоний микроорганизмов [17].

Таким образом, вышеприведенные результаты исследований показывают эффективность полученных результатов и которые совершенствуются и развиваются в отношении следующих главных критериев: эффективность огнезащиты, долговечность в условиях эксплуатации и стоимость.

3.5. Получение и исследование теплофизических свойств новых теплоизоляционных материалов

В современном мире энергоэффективность и энергосбережение является одним из основных требований для всех отраслей экономики любого государства. Одним из таких направлений является строительная отрасль. Приведение теплотехнических свойств, например, объектов жилищно-общественного назначения к современным мировым требованиям позволяет значительно экономить энергоресурсы. Для достижения энергосбережения в зданиях и сооружениях необходимо применять

теплоизоляционный материал, который обладает заданными теплотехническими характеристиками, такими как: пониженные значения пожарной опасности, водо- и влагопоглощения, повышенной долговечностью и относительно низкой себестоимостью, а также более низкой теплопроводностью. Теплоизоляция строительных конструкций - это сокращение расхода энергии на отопление здания. Теплоизоляция является очень эффективным способом уменьшения потребности в отоплении и соответственно приводит к уменьшению выброса вредных газов в атмосферу.

В настоящее время для отечественных производителей совместно с учеными актуальной задачей является разработка качественных и недорогих теплоизоляционных материалов, которые необходимо внедрять в строительную отрасль Республики Узбекистан. Наиболее перспективным решением данной задачи является снижение стоимости теплоизоляционных материалов за счет организации производства, наиболее приближенного к источнику сырья с максимальным использованием местных материалов.

Целью данной части исследовательской работы являлась разработка эффективных теплоизоляционных составов и получение на их основе образцов конструкционно-теплоизоляционных материалов [74, 75].

Необходимо отметить, что для каждого конкретного материала оптимальный размер частичек основного компонента нужно рассчитывать и апробировать опытным путем. Как показывают современные исследования, интервал оптимальных значений размеров частиц одного из компонентов (при которых теплопроводящие свойства самого композита значительно снижаются) в большой степени определяются теплопроводностью компонентов, из которых состоит материал, и их относительными концентрациями.

В нашем случае основным компонентами разрабатываемых составов являются вспученные вермикулиты с различной степенью размерности частиц, каолин и минерал волластонит (силикат кальция) с хорошо

сохраненной пористостью, которые получены по разработанному нами способу.

Как известно, важнейшим показателем для любой теплоизоляции является показатель теплопроводности, измеряемый в Вт/(м·°К). Чем меньше этот показатель, тем лучше теплоизоляционные свойства.

С целью определения оптимальной фракции вспученных вермикулитов для получения теплоизоляционного материала с необходимыми параметрами, например, с низкими показателями теплопроводности, водо- и влагопоглощения, с низкой плотностью, а также с высокими физико-механическими показателями, проведены опыты с варьированием соотношения связующий компонент.

В качестве связующих применялись: Ж.ст., КФ смола, Эпоксидная смола, Na-КМЦ, ПВА, Акриловая эмульсия, НПЭ или их смеси в различных соотношениях, в качестве основного компонента исследовались различные фракции вспученных вермикулитов с различными размерами зерен. Получены опытные образцы вермикулитовых плит. Для этого применялся прес- установка с нагревом, которая имеется в лаборатории научно-исследовательского центра Института пожарной безопасности МВД Республики Узбекистан.

Для опытов, исследовались фракции вспученных вермикулитов с размерами зерен от 10 мкм до 3-4 мм, полученные по разработанной нами методике или их смеси в различном соотношении.

Для получения образцов вермикулитовых плиточных материалов проведены серии опытов с более крупными фракциями вспученных вермикулитов. Это фракции с размерами зерен №1 - (3-4) мм и №2 - (0,5-1) мм [73,].

В результате проведенных опытов получены устойчивые и механически прочные по предварительным наблюдениям образцы вермикулитовых плит, без каких либо специальных наполнителей.

Процесс получения образцов вермикулитовых плиточных материалов заключался в следующем: смешивали расчетные количества связующего (Ж.ст., КФ смола, Эпоксидная смола, Na-КМЦ, поливинилацетат (ПВА), Акриловая эмульсия, НПЭ) и основных компонентов в данном случае вспученного вермикулита и других дополнительных компонентов в зависимости от необходимых характеристик получаемого материала. Полученный состав смешивали в смесителе принудительного перемешивания. Продолжительность перемешивания обуславливалась получением равномерной однородной смеси. Затем полученная смесь укладывалась в пресс-форму установки в фольге и подогревалась от 100 до 200 °С. Время подогрева составляло 4 часа. При этом получалась сырая плита, но достаточная прочная для изъятия образца материала из пресс-формы. Полученный образец очищался из остатков фольги, и сушился при температуре $45\pm 5^\circ\text{C}$ в течении 24 часов.

Составы и соотношения компонентов полученных образцов вермикулитовых плит приведены в таблице 3.3

Таблица 3.3

Составы и соотношения компонентов

Номер состава смеси №	Содержание, масс. %				Время нагрева пресс-формы (час)
	Жидкое стекло (ГОСТ 17058831-04:2000)	Вспученный вермикулит (фракция 3-4 мм)	Вспученный вермикулит (фракция 0,5-1 мм)	Вода	
1	51,73	48,27	-	-	4
2	51,62	48,38	-	-	4
3	30,77	46,15	-	23,08	1,5
4	50,00	50,00	-	-	1,5
5	50,00	50,00	-	-	4
6	33,33	33,33	-	33,33	1,5
7	40,62	50,00	9,38	-	1,5
8	42,86	28,57	28,57	-	1,5
9	58,33	41,67	-	-	1,5
10	56,52	43,48	-	-	1,5
11	54,55	45,45	-	-	1,5

Из составов с номерами 1, 2 и 5 приведенных в таблице 3.3 получились цельные и наиболее прочные по предварительным наблюдениям образцы вермикулитовых плит, при получении которых использовались фракция вспученного вермикулита с размерами зерен 3-4 мм. Таким образом, на первой стадии определились оптимальные соотношения основных компонент для разрабатываемых вермикулитовых теплоизоляционных плиточных материалов, которые в свою очередь стали основой для получения конечных составов для разработки материалов с оптимальными теплотехническими и физико-механическими характеристиками.

Далее исходя из результатов таблицы 3.3 на базе составов с номерами 1, 2 и 5 получены составы на основе вспученного вермикулита и натриевого жидкого стекла. Также для получения новых составов использовались доступные наполнители, такие как стекловолокно, двуокись кремния различных видов (аэросиль, силикагель или МК – микрокремнезем (отход производства)), а также модифицированные антипиреновым составом стебель хлопчатника, микрокристаллическая целлюлоза, древесная стружка, порошковая целлюлоза и рисовая солома или их смеси в различных соотношениях. В качестве антипиренового состава для обработки стебеля хлопчатника, древесных стружек, порошковой целлюлозы, рисовой соломы использовались ортофосфорная кислота более низких концентраций, и после этого кислотные остатки нейтрализовались разбавленным жидким стеклом. На основе этих компонентов получены предварительные образцы плиточных материалов (Рис. 3.11)



Рис. 3.11. Образцы теплоизоляционных плиточных материалов

Получены следующие составы для создания конструкционно-теплоизоляционных материалов на основе вспученного вермикулита Тебинбулакского месторождения, приведенные в таблице 3.4

Целью проведенных работ по получению новых составов (таблица 3.4), была разработка рецептуры оптимального соотношения компонентов для получения вермикулитового теплоизоляционного материала с улучшенными теплофизическими и физико-механическими свойствами материалов на основе местного доступного сырья по сравнению с подобными типами и аналогами импортных материалов.

На основе полученных составов на данный момент разрабатываются лабораторные образцы плиточных материалов для дальнейших исследований. Полученные предварительные образцы плиточных материалов (рис 3.11) исследовались на ограниченное число параметров, в связи, с чем алгоритм достижения оптимальных значений теплопроводности и физико-механических свойств требует дополнительных исследований.

Таблица 3.4

Составы, полученные с использованием модифицированного вспученного вермикулита и различными наполнителями

№	Содержание, масс. %						
	Основа состава		Дополнительные компоненты				
	Жидкое стекло	ВВ (фракция 3-4 мм)	Стекловолокно	Порошковая целлюлоза	М Древесная стружка	М Рисовая солома	SiO ₂ (МК)
1	51,73	48,17	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2	51,63	48,27	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
3	51,73	47,27	1	1	1	1	1
4	50,73	48,27	1	1	1	1	1
5	50,23	46,77	3	3	3	3	3
6	46,73	45,27	10	10	10	10	10

Примечание. М – модифицированный кислотно-антипиреновыми составами на основе Н₃Р₀₄. МК - микрокремнезем

В таблице 3.4 приводятся предварительные результаты по исследованию некоторых физико-технических характеристик полученных лабораторных образцов, откуда видно, что они имеют близкие показатели по сравнению со своими аналогами или подобными материалами.

Таблица 3.5.

Некоторые физико-технические свойства полученных образцов теплоизоляционного материала

Состав смеси	Средняя плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·°К).
№1	405	0,1656
№2	409	0,1716
№5	509	0,1817

Исходя из требований к современным теплоизоляционным строительным материалам, достигнуты оптимизированные значения теплопроводности на следующих стадиях исследований (Таблица 3.6).

Таблица 3.6

Некоторые физико-технические свойства полученных образцов теплоизоляционного материала

Состав смеси	Средняя плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·°К).
№1	315	0,0956
№2	319	0,0716
№5	314	0,0817

Таким образом, исследования позволили разработать составы теплоизоляционных материалов на основе различных дисперсных фракций вспученного вермикулита, каолина и волластонита.

Эти полученные составы, исходя из степени дисперсности основных компонентов могут применяться как основа для получения готовых к применению ограждающих теплоизоляционных материалов, сухих теплоизоляционных смесей и тонкослойных лакокрасочных материалов с эффективными теплоизоляционными свойствами.

3.6 Получение и исследование пожарно-технических характеристик теплоизоляционных материалов

Разработаны составы и получены лабораторные образцы плиточных материалов. Составы образцов состоят из следующих основных компонентов: вспученный вермикулит (гидрофобный)/стандартное жидкое стекло (натриевое)/ волокнистый материал (модифицированные антипиреном рисовое солома, стекловолокно или техническая микрокристаллическая целлюлоза - МКЦ) / пористые и инертные наполнители (CaSiO_3 – пористый силикат кальция, полученный по разработанному нами способу, SiO_2 – пористый силикагель и (или) МК - микрокремнезем. Образцы исследовались по основным физико-техническим и пожарно-техническим параметрам. Ниже приводятся результаты испытания по одному из основных пожарно-технических параметров (по определению горючести) плиточного материала со следующим составом: стандартное натриевое жидкое стекло - 52 %/вспученный вермикулит (с размерами зерен 3-4 мм) – 48% (масс.).

Условия проведения и результаты экспериментов по определению горючести вермикулитового плиточного материала на установке «Трубчатая печь ИСО»: Установка по ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов», температура помещения 22,5°C, относительная влажность 60 %, атмосферное давление 98 кПа, мощность печи 1500 Вт.

Из данных таблицы 3.7. видно, что все испытанные образцы вермикулитовых плит показывают низкие значения потери массы, а также имеют соответствующие температурные показатели согласно ГОСТ 12.1.044-89. Таким образом, испытанные образцы вермикулитового материала согласно ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов» являются негорючими материалами.

Таблица 3.7

Результаты измерений на установке «Трубчатая печь ИСО» образцов плиточных материалов

№	Температура печи, °С			Температура на поверхности образца, °С		Температура внутри образца, °С		Время самостоятельного горения, сек	Масса образца, гр		Потеря массы образца гр	Потеря массы образца %
	начальная	максимальная	конечная	максимальная	конечная	Максимальная	конечная		До испытания	После испытания		
1-1	752	762	752	658	648	636	632	-	16,98	16,77	0,21	1,25
1-2	755	767	758	647	642	640	643	-	17,13	16,80	0,33	1,92
1-3	750	768	761	642	645	642	642	-	16,61	16,28	0,33	1,12
2-1	751	770	764	782	771	749	747	-	14,87	14,10	0,77	5,15
2-2	756	776	761	779	769	779	742	-	15,15	14,37	0,78	5,15
2-3	751	772	763	777	769	746	751	-	14,64	13,88	0,76	5,18

Результаты испытаний по горючести полученных по вышеприведенным составам вермикулитовых плиточных материалов показали близкие значения с таблицей 3.7. по определению горючести

Согласно ГОСТ 12.1.044-89 исследованы коэффициенты дымообразования полученных плиточных материалов.

Результаты исследований по определению коэффициента дымообразования полученных плиточных материалов показали следующие результаты:

1. Составы на основе вспученного вермикулита:

- имеют самые низкие значения - $0 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $2 \text{ м}^2/\text{кг}$ и, относятся к группе со слабо дымообразующей способностью.

2. Составы на основе вспученного вермикулита с применением дополнительных компонентов: каолина, волластонита, порошковой целлюлозы и древесные стружки различных размеров:

- имеют самые низкие значения – $4,20 \text{ м}^2/\text{кг}$, $33,44 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $9,17 \text{ м}^2/\text{кг}$ относятся к группе со слабо дымообразующей способностью.

Таким образом, результаты исследований полученных образцов вермикулитовых плиточных материалов по двум вышеприведенным пожарно-техническим показателям относятся к пожаробезопасным, которые можно использовать, в том числе, как огнезащитные преграды.

3.7 Получение и исследование пожарно-технических характеристик нового неорганического пеноматериала

В результате проведенных исследований установлено что в высококонцентрированных минеральных кислотах (HNO_3 и H_3PO_4) тонкодисперсный Тебинбулакский вермикулит проявляет высокую химическую активность. Особенно с ортофосфорной (85%) кислотой наблюдались активные химические процессы с выделением газообразных продуктов. В результате этого получен новый неорганический пеноматериал

(Рис. 3.12), результаты изучения химического состава которого приведен в таблице 3.12.

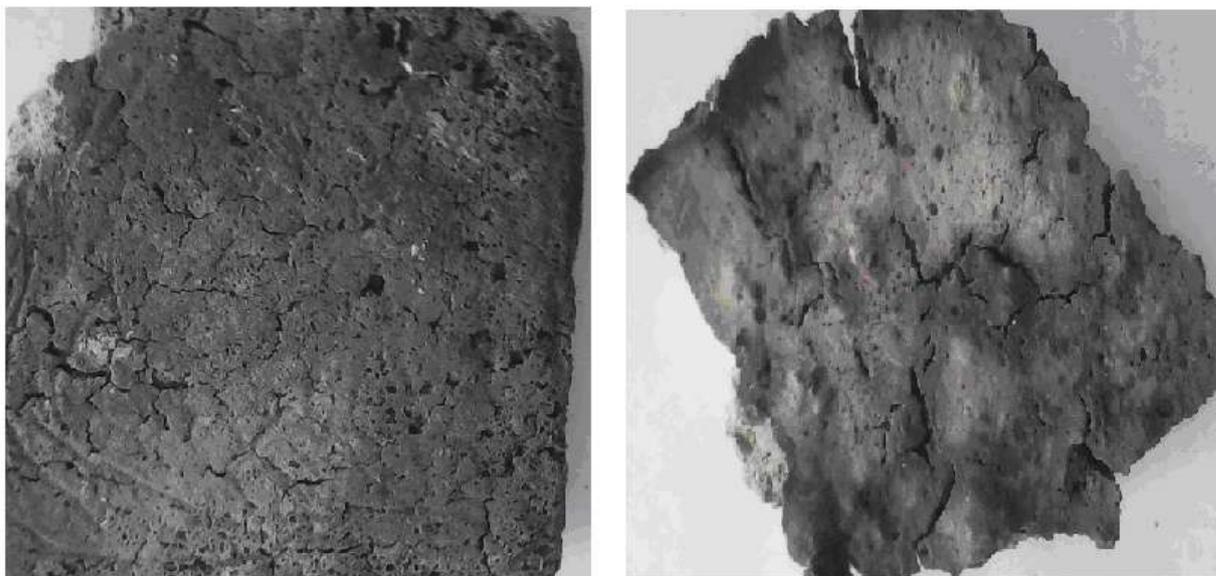


Рис. 3.12 Образцы нового неорганического пеноматериала

Таблица 3.8

Химический состав нового пеноматериала, полученного взаимодействием тонкодисперсного ВК с концентрированной H_3PO_4

№	Содержание оксидов, %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
1	20,08	0,85	4,09	5,64	0,50	8,46	2,94	0,78	0,89	30,86

Примечание: Время обработки 12 часов при комнатных температурах.

Таблица 3.9

Результаты измерений на установке «Трубчатая печь ИСО» образцов пеноматериал

№	Температура печи, °С			Температура на поверхности образца, °С		Температура внутри образца, °С		Время самостоятельного горения, сек	Масса образца, гр		Потеря массы образца гр	Потеря массы образца %
	начальная	максимальная	конечная	максимальная	конечная	Максимальная	конечная		До испытания	После испытания		
1-1	750	758	751	762	675	623	625	-	21,68	21,37	0,31	1,43
1-2	752	769	767	667	642	640	637	-	22,10	21,74	0,36	1,63
1-3	750	768	761	682	646	642	661	-	21,52	21,15	0,37	1,72
2-1	757	787	755	782	771	751	757	-	23,87	23,45	0,42	1,76
2-2	758	789	751	779	769	769	760	-	22,12	21,74	0,38	1,72
2-3	756	794	766	767	761	746	751	-	22,19	21,79	0,40	1,80

Сравнение данных таблицы 3.8 с исходным составом минерала вермикулита показывает существенное различие по основным химическим составляющим. Например, процентное содержание SiO_2 снижается от 38,96 % до 20,08 %. Это снижение наблюдается во всех компонентах кроме содержания P_2O_5 . Появление P_2O_5 возникает из-за происходящих сложных химических процессов при взаимодействии H_3PO_4 с составными частями минерала вермикулита и образованием новых фосфатных соединений и их смесей.

Исследование по определению горючести полученного пеноматериала (таблица 3.9) показали, что этот материал по требованиям ГОСТа 12.1.044-89, относится к группе негорючих. Это показывают результаты таблицы 3.9 по которым разницы внешних и внутренних температурных показателей образцов не превышает 50°C и потеря масс из-за высоких температур имеют низкие значения (максимум 1,8% от общего веса).

А также измерения коэффициента дымообразования полученного пеноматериала показали низкие значения - $0 \text{ м}^2/\text{кг}$ и, согласно ГОСТ 12.1.044-89, относятся к группе со слабо дымообразующей способностью.

Из предварительных визуальных наблюдений (оптические приборы), а также из результатов других исследований (рис 3.8) стало известно, что полученный пеноматериал имеет прочностные характеристики, хорошую пористость и из него можно получить материал нужной формы. Эти данные показывают своеобразную химическую активность тонкодисперсных вермикулитов Тебинбулакского месторождения и перспективность полученного нового материала.

3.8. Оптимизационных испытания новых огнезащитных демпфирующих свойства сейсмозащитных систем

Как известно, сейсмический риск, т.е. вероятность и масштаб сейсмического бедствия, определяется не только опасностью, но и другим не менее важным фактором, а именно: сейсмической уязвимостью различных

объектов городской застройки, инженерно-транспортной инфраструктуры городов и других населенных пунктов. Вероятность обеспечения содержит безопасности сложных систем, содержит многофакторный анализ. Исследования и проектно-конструкторские разработки последних лет характеризуются принятием различных систем сейсмозащиты, включая демпфирующие системы и устройства, которые обеспечивают надежность работы объектов при интенсивных землетрясениях, динамических воздействиях, взрывах, пожарах, а также поджогах. Особенно актуально это обстоятельство и для противоударных, противообвальных демпферных устройств.

При их внедрении в практику проектирования и строительства происходит снижение сейсмических и импульсивных нагрузок на несущие и ограждающие конструкции, технологическое оборудование и, как следствие, снижение сметной стоимости строительства, материалоемкости и трудоемкости строительно-монтажных работ, повышение индустриализации всего процесса строительного производства.

Достижение повышения устойчивости функционирования технологического оборудования и элементов конструкций промышленных объектов в производствах, требующих сейсмозащиты, происходит за счет использования демпфирующих систем и противообвальных, противоударных устройств, позволяющих значительно снизить эффект внешнего воздействия при сравнительно небольшой стоимости по сравнению с другими системами и устройствами, применяемыми в сейсмостойком строительстве. Возведение фундаментов с опорными элементами в виде качающихся стоек (кинематических опор), опор подвешенного типа, сейсмоизолирующие пояса и на неопределенных опорах, по данным работ, без металлических прослоек, кроме того, что уменьшили стоимость сейсмоизоляции, так же позволили снизить частоту вертикальных колебаний здания до 2,03 Гц, а горизонтальных – до 0,64 Гц. При решении вопроса о применении сейсмозащиты, необходимо учитывать, что эффективность

применения тех или иных сейсмоизолирующих устройств зависит от многих факторов, и требует серьезных теоретических и экспериментальных исследований. В связи с этим, исследованы свойства материалов, применяемых для демпферных и противоударных устройств.

Для испытания демпферных качеств материалов сейсмоизолирующих систем подготавливались кубики с размерами ребра 10 см. Для повышения огнезащитности, тоберморит с добавками волластонита. По кубику наносился удар стальным шариком массой 5 гр. с расстояния 1 метр (по опыту Солдатовой). Замерялось расстояние отскока шара, сопротивление образцов сжатию после получения ими N-го количества ударов, а также сопротивление образцов сжатию. После однократной термической обработки в печи при 500 °С в течение 15 мин. образцы устанавливались в установку. Из графика рис. 3.13 видно, что у тоберморит+волластонит изначально «пружинящий эффект» занижен. Однако после 60 ударов тоберморит с добавками волластонита, особенно с добавками волластонита, продолжает сохранять демпферные качества, но уже большие, чем у неопрена.

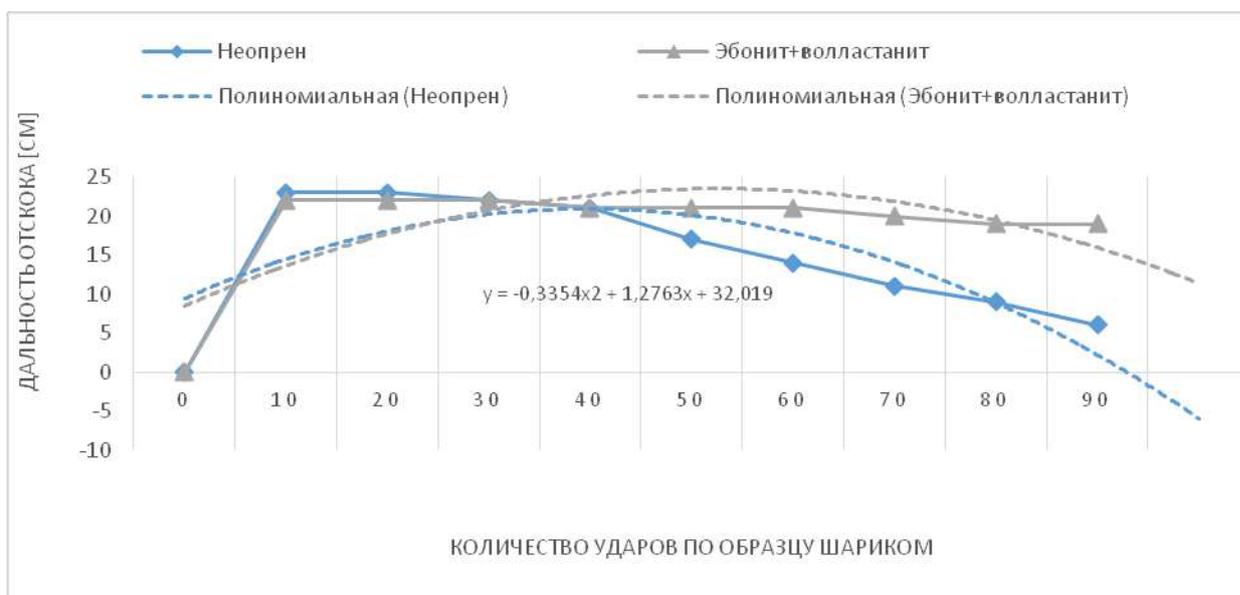


Рис.3.13. Кривые зависимости дальности отскока шара после термообработки

Резкий скачок вниз на графике для неопрена после нанесения 70 ударов, по-видимому, связан наступлением усталости материала. Что-то подобное происходит и с материалом строительной конструкции на основе эбонита, но позже (причем не, совсем в явной форме), т.е. после нанесения 80 ударов. Это обстоятельство говорит о том, что у предлагаемого материала имеется определенный запас прочности, который будет необходим при эксплуатации в реальных условиях, так как это способно увеличить срок эксплуатации демпферного устройства. Результаты показывают, что композиция на основе неопрена быстро теряет демпфирующие преимущества, по сравнению с тоберморитом+воластонит, уже после 100 ударов, показатель для всех трех материалов уравнивается [75]. Из графика на рис. 2 видно, что при применении для строительной конструкции неопрена прочность начинает уменьшаться уже после нанесения 30 ударов, а при выполнении строительной конструкции на основе тоберморита с добавками воластонита, прочность уменьшается только после 40 ударов.

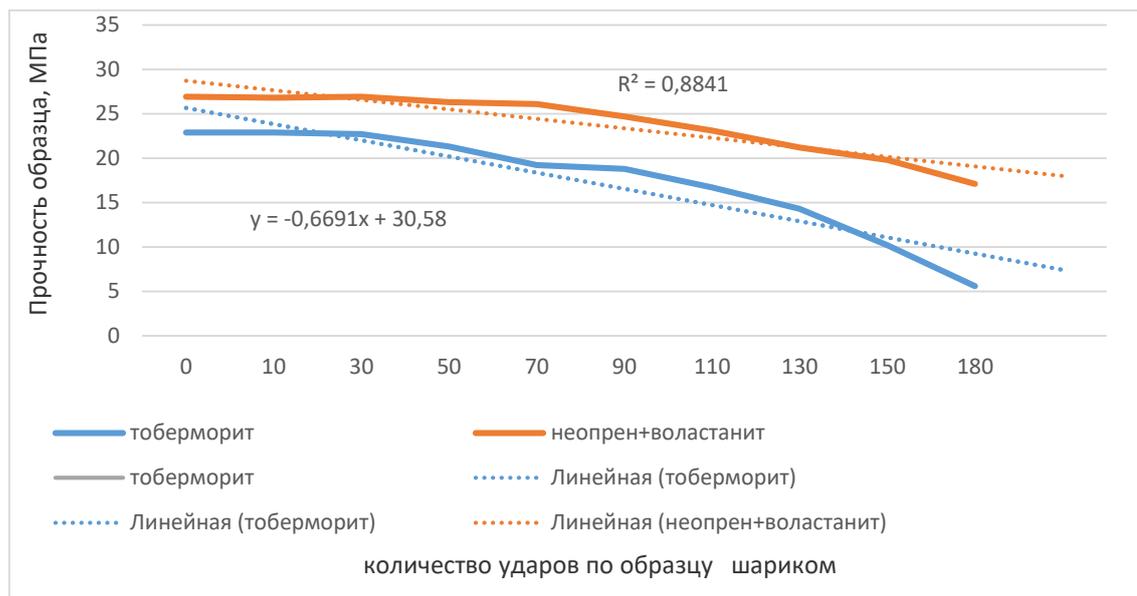


Рис.3.14 Кривые сопротивления образцов термическому воздействию

Данный график так же показывает, что после нанесения 50 ударов для неопрена прочность начинает уменьшаться быстрее, тогда как у предлагаемой композиции материала с жидким стеклом с добавками воластонита это наступает только после нанесения 80 ударов.

Анализ результатов, приведенных в графиках рис. 3.13 и 3.14 показывает, что строительная конструкция на основе неопрена быстрее теряет свою прочность. После 180 ударов она снижается в 2-2,3 раза, тогда как строительная конструкция на основе тоберморита с добавками жидкого стекла, свою прочность теряет на 11,3 %.

Таким образом, при этом, прочность предлагаемого материала остается выше, чем «начальная позиция» композиции с неопреном (25,6 % против 23,6%). Термическое воздействие на образцы приводит к тому, что строительная конструкция с неопреновой композицией теряет свою прочность почти в 4 раза, тогда как у эбонитовой основы прочность теряется на 21,2%.

Для проверки степени воздействия ударов на массу образцов строительных конструкций, проверялся один и тот же кубик (после нанесения назначенного количества ударов, образец взвешивался). Необходимо отметить, что этот график так же подтверждает, что неопрен начинает быстрее терять свои прочностные характеристики. Испытания показали, что если неопрен теряет более 10 % массы после нанесения 180 ударов, то предлагаемый материал на основе тоберморита+волластонит теряет массу чуть больше 7%. Это обстоятельство так же говорит о большей прочности предлагаемого материала [75]. Общеизвестно, что использование сейсмозащитных устройств уменьшают риск уязвимости в целом здания и сооружения. Результаты испытаний показывали, что наиболее оптимальны в отношении снижения риска для строительных конструкций, а значит и для сооружений (в которых установлены сейсмозащитные устройства) разработанные демпферные устройства на основе эбонита.

Таким образом, в теоретическом аспекте, практическое использование упруго пластических качеств испытываемых строительных конструкций и материалов, для выявления степени разрушения зданий и сооружений, можно считать еще одним механизмом обеспечения безопасности объектов промышленности и гражданского строительства, для процесса развития

протектологии. Усталостные испытания так же выявили, что предел выносливости опытных образцов строительных конструкций предлагаемого варианта, демпферного устройства, выше начальной позиции, при использовании неопренового материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны эффективные методы получения пористых компонентов различной дисперсности при помощи физических и химических методов воздействия на материал. Показана эффективность в качестве метода воздействия на физическое состояние и свойств материала (пористость частиц, теплопроводность минералов) ультразвукового поля.

На основе зависимости основных свойств минералов вермикулита и волластонита от размеров его частиц, разработаны механизмы проявления их термических и теплофизических свойств. Разработка механизмов проявления термических и теплофизических процессов минерала вермикулита в зависимости от степени дисперсности дало возможность оценить эффективность тепло- и огнезащитных свойств составов на минеральной основе.

Определено, что эффективность составов и различных тепло- и огнезащитных материалов на их основе, взаимосвязаны с эндотермическими эффектами термограмм минерального сырья которые составляют основу этих составов.

Разработаны методы управления термическими и теплофизическими свойствами составов на основе вермикулита и волластонита, путем воздействия на них физическими и химическими методами.

На основе разработанных тонкодисперсных компонентов (вермикулит, волластонит др.) получены составы эффективных тепло- и огнезащитных материалов различных видов для теплоизоляции и огнезащиты строительных конструкций и материалов различных видов. Это строительные конструкции и материалы на металлической и древесной основе, а также железобетонные изделия и конструкции.

Разработан новый негорючий пеноматериал, на основе минералов вермикулита и силиката кальция методом термо- и кислотной обработки. На

их основе получены двух видов материалов, входящие в группу теплоизоляционных негорючих материалов.

Исследования на пожарную безопасность новых теплоизоляционных материалов согласно ГОСТ 12.1.044-89, показали, что они имеют слабо дымообразующую способность и относятся к группе негорючих материалов.

Таким образом, использование в практике строительства новых теплоизоляционных материалов позволит существенно поднять огнестойкость зданий, стен и сооружений, что будет несомненно порождать благоприятные условия для спасения большего количества людей при пожарах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин / Р.Э. Грим. -М.: Мир, 1967.-511с.
2. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Киев.: Наукова думка, 1966.- 132 с.
3. Осипов, В. И. Микроструктура глинистых пород / В. И. Осипов, В. Н. Соколов, Н. А. Румянцева; под ред. Е. М. Сергеева. — М.: Недра, 1989. 210 с.
4. Сергеева Н. Е. Введение в электронную микроскопию минералов / Н. Е. Сергеева. М.: МГУ, 1977. - 144 с.
5. Пуцаровский Д. Ю. Структурная минералогия силикатов // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. - № 3. - С. 83-91.
6. Курбанбаев Ш.Э., Муллаянов Ш.Р., Уразбаев Н.К. Глина как сырье для получения пожаробезопасных материалов // Пожарная безопасность. – Ташкент, 2014. –№9. – С. 11-13.
7. Масленникова Т.Н., Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Использование каолинов различных месторождений в производстве тонкой керамики // Стекло и керамика. 2004. - № 8. - С. 14-24.
- 8 Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Качественная характеристика технологических свойств каолинов месторождений стран СНГ // Огнеупоры и техническая керамика. 2000.- № 10. –С. 32-37.
9. Горбачев Б.Ф., Чуприна Н.С. Минеральное сырье. Каолин: Справочник. -М.: «Геоинформмарк». 1998, - 40 с.
10. Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Дементьев С.Н., Фурсенко Б.А., Паукштис Е.А. Термоактивированное вспенивание цеолитов // Геология и геофизика. 2000. - № 1. - С. 135-141.
11. Азаров К.П., Михалкович С.И. Газовыделение и вспучивание глин // «Труды Новочеркасского политехнического института. 1963. - т. 154. - С.33-43.

12. Черняк Я.Н. О физических основах процесса вспучивания легкоплавких глин и пеностекла // Стекло и керамика. 1958. - № 10. - С. 25-28.
13. Казанцева Л.К., Паукштис Е.А., Завадский В.Ф., Овчаренко Г.И. Роль воды при вспучивании глин и цеолитсодержащих пород // Изв. ВУЗ. Строительство. 2000. - № 3-4. - С.49-56.
14. Архипов Э. А. Формирование вторичной пористой структуры природных минеральных сорбентов. В кн.: Физико-химические свойства некоторых природных минеральных сорбентов Узбекистана. Ташкент: Изд-во «Фан», 1973.-С. 3-16.
15. Комаров В.С., Дубницкая И.Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск, 1981. - 336 с.
16. Черепанов Б.С., Давидович Д.И., Фарсиянц С.Ю. Взаимосвязь структуры и свойств пористой керамики // Экспресс информация. Керамическая промышленность. М.: ВНИИЭСМ. - 1986. - № 1. - С. 2-4.
17. Черепанов В.С. Физико-механические процессы в технологии пористой керамики // Техн. и технол. силикатов. 1994. - № 2. - С. 37-39.
18. Казанцева Л.К. Пористые теплоизоляционные строительные материалы на основе цеолитсодержащих пород // Резервы производства строительных материалов. Барнаул, 1999. - С. 149-153.
19. Ellicott, Graham, 2000, Crude vermiculite—Producers & refined markets: Industrial Minerals, no. 391, April, p. 21-27.
20. Harben, P.W., and Kuzvart, Milos, 1996, Vermiculite, in Global geology: London, Industrial Minerals Information Ltd., p. 432-437.
21. Industrial Minerals, 2000a, Natkruit's new owners to expand vermiculite: Industrial Minerals, no. 393, June, p. 17. 2000b, Prices: Industrial Minerals, no. 399, December, p. 74-75.
22. Industrial Specialties News, 2000, Normiska to buy VIL Vermiculite: Industrial Specialties News, v. 14, no. 1, January 10, p. 3. Moeller, E.M., 2001,

23. Moeller, E.M., 2001, Vermiculite: Mining Engineering, v. 53, no. 6, June, p. 65.
24. Russell, Alison, 2000, Vermiculite: Mining Journal, Mining Annual Review 2000 Supplement, 3 p.
25. Тихонов Ю.М. Аэрированные легкие и тепло-огнезащитные бетоны и растворы с применением вспученного вермикулита и перлита и изделия на их основе. Дисс. ... д-ра техн. наук. – Санкт-Петербург. 2005. – 413 с.
26. В.А. Тюльнин., В.Р.Ткач, В И.Эйрих. Волластонит- уникальные минеральное сырье многоцелевого назначения.-«Руды и Металлы»; Москва, 2011.,-127с.
27. Брыков А.С. Силикатные растворы и их применение: учебное пособие / А.С.Брыков. – СПб.:СПбГТИ(ТУ), 2009. – 54 с.
28. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, Спб, 1996. – 216 с.: ил.
29. Машляковский Л.Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л. Н. Машляковский и др. - Л.: Химия, 1989. - С. 132-144.
30. Мосалков И.Л. Огнестойкость строительных конструкций / И.Л. Мосалков, Г.Ф. Плюснина, А.Ю. Фролов. - М.: ЗАО «Спецтехника», 2001. - 496 с.
31. Сивенков А.Б. Огнезащитные покрытия на основе модифицированных полисахаридов. Ч. 3. Характеристики тепловыделения при пламенном горении и теплофизические свойства / А.Б. Сивенков, Б. Б. Серков, Р.М. Асеева, А.М. Сахаров, П.А. Сахаров, И.П. Скибида // Пожаровзрывобезопасность. - 2002. - Т. 11, №3 - С . 13-19.
32. Арифов П.А., Тиллаев А.Т., Эркабаев Ф.И., Курбанова Н.С., Курбанбаев Ш.Э. Разработка составов для изготовления огнезащитных паст и штукатурок / Материалы научно-практической конференции «Актуальные проблемы совершенствования качества подготовки кадров в сфере обеспечения пожарной безопасности в республике Узбекистан». – Ташкент. 2013. – С. 191-192.

33. Еремина Т.Ю. Снижение пожарной опасности строительных конструкций за счет применения эффективных огнезащитных средств. Дис. ... д-ра тех. Наук. – Москва. 2004. – 328 с.

34. Смирнов Н.В. Прогнозирование пожарной опасности строительных материалов. Дисс. ... д-ра тех. Наук. – Москва. 2002. – 273 с.

35. Муртазаев К.М., Мухиддинов Д.Н., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Исследование противопожарных свойств пожарного покрытия на основе фосфора, азота, металлического оксида сапорового вяжика. Развитие науки и технологий Бухарский инженерного-технологическая института. 2021 №5 С.30-35

36. Древко И.Б. Теплоизоляционные материалы на основе модифицированного жидкого стекла с повышенной водостойкостью. Дисс. ... канд. тех. наук. – Саратов. 2003. – 137 с.

37. Курбанбаев Ш.Э., Мирзаев С.З., Авдиевич В.Н. Новые составы связующих и эффективные наполнители для огнетеплозащиты металлических изделий и конструкций // ВЕСТНИК ТашИИТ №3/4. – 2015. – С. 69-74.

38. Крашенинников О.Н.. Научные основы получения плотных, пористых заполнителей и бетонов различного функционального назначения из природного техногенного сырья кольского полуострова. Дис. ... д-ра техн. наук. – Апатиты. 2006. – 317 с.

39. Бардаханов С., Завьялов А., Зобов К., Лысенко В., Номоев А., Обанин В., Труфанов Д.. Определение коэффициента теплопроводности нанопорошков диоксида кремния. Наноиндустрия. Выпуск 5, 2008, –С.24-26.

40. Макбузов А.С. Вермикулит каратас-алтынтасского месторождения и его применение в производстве аэрированных легких бетонов. Автореферат дисс. уч. ст. канд. тех. наук. Санкт-Петербург. 2009. 24 с.

41. Аксенов А.В. Разработка жаростойких композитов и технологии их нанесения на металлоконструкции. Дисс. ... канд. тех. наук. Тюмень. 2007. 140 с.

42. S.Schiavoni, F.D'Alessandro, F.Bianchi, F.Asdrubali, "Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 62, September 2016, Pages 988-1011.

43. L.Aditya, T.M.I.Mahlia, B.Rismanchi, H.M.Ng, M.H.Hasan, H.S.C.Metselaar, Oki Muraza, H.B.Aditya, "A review on insulation materials for energy conservation in buildings", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 73, June 2017, Pages 1352-1365.

44. Suleymanov A.A. Theoretical and tactics bases of providing of safety at emergencies. Monograph (ISBN-13 978-613-9-866550-5, ISBN-10 6139865506, EAN 97861398665505). - Hamburg (Germany), Lambert Academic Publishing, 2018. - p.103.

45. Jiří Zach, Jitka Hroudová. Jiří Brožovský, Zdeněk Krejza. Albinas Gailius, "Development of Thermal Insulating Materials on Natural Base for Thermal Insulation Systems", *Procedia Engineering*, Volume 57, 2013, Pages 1288-1294.

46. Heinz Brandl, "Thermo-active Ground-Source Structures for Heating and Cooling", *Procedia Engineering* Volume 57, 2013, Pages 9-18.

47. Edited by Algirdas Juozapaitis, Povilas Vainiūnas, Edmundas Kazimieras Zavadskas "Modern Building Materials, Structures and Techniques", *Procedia Engineering*, Volume 57, Pages 1-1332 (2013).

48. B. P. Jelle, A. Gustavsen and R. Baetens, "The Path to the High Performance Thermal Building Insulation Materials and Solutions of Tomorrow", *Journal of Building Physics*, 34, 99-123, 2010.

49. B. P. Jelle, B. G. Tillet, S. Jahren, T. Gao and A. Gustavsen, "Vacuum and Nanotechnologies for the Thermal Insulation Materials of Beyond Tomorrow - From Concept to Experimental Investigations", *Proceedings of the 10th International Vacuum Insulation Symposium (IVIS-X)*, pp. 171-178, Ottawa, Canada, 15-16 September, 2011.

50. B. P. Jelle, A. Gustavsen and R. Baetens, "The High Performance Thermal Building Insulation Materials and Solutions of Tomorrow", *Proceedings*

of the Thermal Performance of the Exterior Envelopes of Whole Buildings XI International Conference (Buildings XI), Clearwater Beach, Florida, U.S.A., 5-9 December, 2010.

51. Мирзаев С.З., Курбанбаев Ш.Э., Авдиевич В.Н., Трунилина О.В. “Khujand Symposium on Computational Materials and Biological Sciences” (KSCMBS, 2016, Khujand) Book.

52. Колесников П.П. Нормативное регулирование огнезащиты конструкций, изделий и материалов в свете «Технического регламента о требованиях пожарной безопасности» // Пожаровзрывобезопасность. - 2009. Том 18. - № 8. - С. 38-45.

53. 97. КМК 2.03.04-98 Бетонные и железобетонные конструкции, предназначенные для работы в условиях воздействия повышенных и высоких температур. – Ташкент: Госкомархитектстрой, 1998. – 114 с.

54. Касперов Г.И., Полевода И.И., Минокавич А.С. Пожарная безопасность в строительстве//. Мн: КИИ МЧС РБ, 2005.-266с.

55. ШНК 2.01.02-2004. Пожарная безопасность зданий и сооружений. Государственный комитет Республики Узбекистан по архитектуре и строительству – Ташкент. – 2004. – 24 с.

56. Ненахов С.А., Пименова В.П. Влияние концентрации газообразующего агента на закономерности развития пенококса огнезащитных составов // Пожаровзрывобезопасность. - 2010. Том 19. - №3.- С. 14-26.

57. Муртазаев К.М., Д.Н Мухиддинов., Ф.Н. Нуркулов. Основные принципы построения структуры огнезащитных вспучивающихся полимерных покрытий на основе эпоксидных смол. НамДУ илмий ахборотномаси - Научный вестник НамГУ 2021 йил 7-сон С. 80-86

58. Кутугин В.А. Управление процессами термической поризации жидкостекольных композиций при получении теплоизоляционных материалов. Автореферат дисс. уч. ст. канд. тех. наук. Томск. 2008. 25 с.

59. ГОСТ 7076-99. Межгосударственный стандарт. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.

60. Ёз РСТ 30256-94. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности цилиндрическим зондом.

61. Ёз РСТ 30290-94. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности поверхностным преобразователем.

62. Патент № 120236 Российская Федерация, G01R1/067. Зонд для определения коэффициента теплопроводности / Краснов Владислав Алексеевич (RU), Подледнева Наталья Александровна (RU), Максименко Юрий Александрович (RU), Лысова Вера Николаевна (RU), Плёнкин Антон Викторович (RU). № 2012115153; Заявл.16.04.2012; Оpubл. 10.09.2012.

63. Краснов В.А., Подледнева Н.А., Максименко Ю.А. Зонд для определения коэффициента теплопроводности сыпучих материалов Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2012. – No 1. – С. 34 –36.

64. Физика твердого тела: Лабораторный практикум. В 2 т./Под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том 1. Методы получения твердых тел и исследования их структуры. М.: Высш. шк., 2001. - 364 с.

65. Баженов С.В., Наумов Ю.В., Мотина Л.В. Определение теплоизолирующих свойств огнезащитных покрытий по металлу: Методика. – М.: ВНИИПО, 1998. – 19 с.

66. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов номенклатура показателей и методы их определения.

67. Щипачева Е.В. Проектирование энергоэффективных гражданских зданий в условиях сухого жаркого климата. Учебное пособие. – Ташкент, 2008. – 143 с.

68. Дульнев Г.Н., Зариичняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. Л., «Энергия», 1974. – 246 с. с ил.

69. Табунщиков Ю.А., Хромец Д.Ю. Тепловая защита ограждающих конструкций зданий и сооружений. М.: Стройиздат, 1986.

70. Теплотехника / Под общ. ред. В.Н. Луканина. М.: Высшая школа, 2002.

71. Хвостенков С.И., Тимошенко О. М., Журбенко Г.В., Гладких Л. Г., Сермягина К.Н. Применение вермикулита в декоративных и огнезащитных покрытиях. В сб.: Химия и технология силикатных материалов. Изд. «Наука», Ленингр. Отд., Л., - 1971. – С. 105-111.

72. Murtazaev K.M., Mukhiddinov D.N., Nurkulov F.N Investigation of stability polymer composite materials on the chemical substances. “Инновационные решения актуальных проблем в области высокомолекулярных металлоорганических соединений” Международная научно-практическая онлайн-конференция Республика Узбекистан г. Ташкент 28-мая 2021 г. С 182-184

73. Муртазаев К.М., Д.Н Мухиддинов Ф.Н. Нуркулов. Метод оценки эффективности огнезащиты стальных конструкций на объектах нефтегазового комплекса в условиях открытого пожара. «Пожаровзрывобезопасность» научно-практический электронный журнал 2021 №1 (6) С. 228-231

74. Муртазаев К.М., Мухиддинов Д.Н., Нуркулов Ф.Н. Экспериментальное исследование интюмесцентного пожара защитных покрытия. Проблемы экологии и экологической безопасности. Создание новых полимерных материалов. Сборник материалов VIII Международной заочной научно-практической конференции, посвященной Всемирному дню охраны окружающей среды 7 июня 2021 года. С 159-161 Минск УГЗ.

75. Murtazayev Q.M., Muxiddinov J.N, Nurkulov F.N, Studying of atmospheric resistance of fire-protective coatings. Сборник трудов международной конференции «Энерго- и ресурсосбережение: новые исследования, технологии и инновационные подходы» Карши 24 – 25 сентября 2021 г.