

Сагындыков А.А., Алимбаева Ж.Б., Киргизбаев А.Т.

**ВЫСОКОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ СУГЛИНКА И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

*A.A. Sagyndykov, Zh.B. Alimbaeva, A.T. Kirgizbaev*

**HIGHLY POROUS CERAMIC MATERIALS USING CLAY  
LOAM AND INDUSTRIAL WASTE**

УДК: 691.4

*Рассматриваются высокопористые керамические материалы с применением суглинка и промышленных отходов. Приводятся результаты подбора оптимальных составов высокопористой керамики на основе суглинка, стеклобоя и золы.*

*Considered highly porous ceramic materials with application neniem loam and industrial waste. The results of the selection of the optimal compositions of highly porous ceramics based on loam, broken glass and ash.*

Повышение теплозащитных свойств ограждающих конструкций зданий – одна из актуальнейших задач в современном строительном материаловедении, решаемая за счет разработки и освоения новых теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных, в том числе керамических, материалов [1]. В последнее время сложилась острая потребность в новых энерго- и ресурсосберегающих керамических строительных материалах, обеспечивающих в процессе их производства значительное снижение расхода сырья и энергозатрат на сушку и обжиг, а также экономию энергоресурсов в процессе эксплуатации зданий и сооружений, возводимых с использованием этих материалов, обладающих повышенными теплозащитными свойствами.

Значительным преимуществом пено- и газокерамических материалов перед пустотело-пористой стеновой керамикой является их высокая пористость (до 95%), низкая средняя плотность от 100 кг/м<sup>3</sup> и теплопроводность от 0,06 до 0,14 Вт/(м\*°С). В ряде работ отмечена их высокая морозостойкость – свыше F200. Развитию их производства мешают следующие факторы: отсутствие точного определения понятий пено-, газо-, порокерамики и легких бетонов на обжиговой связке (БОС), так как в литературе имеются разночтения в этом вопросе; не разработаны базовые нормативные значения основных показателей их свойств; отсутствуют теоретические и технологические основы их производства; не проработана сырьевая база и требования к их выбору; не оптимизированы составы и технологические режимы их производства; необходима разработка ряда позиций технологического оборудования. По этой причине до настоящего времени, несмотря на высокие физико-механические свойства

указанных материалов, их производство не получило широкого развития.

В качестве глинистого сырья использованы суглинки Сарыкемерского месторождения. Суглинок характеризуется высоким содержанием оксидов щелочноземельных оксидов подтверждающих наличие карбонатных примесей.

В качестве газообразующей добавки использовалась алюминиевая пудра марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95). Алюминиевая пудра содержит активного алюминия 87,0-98,5 %, имеет удельную поверхность 5500-6000 см<sup>2</sup>/г. Для создания щелочной среды глиняного шликера применялась тонкомолая строительная известь нормально гасящая с содержанием активных СаО+MgO-70%.

Добавками стабилизирующие структуру поризованной массы являлись стеклобой и зола. Выбор стеклобоя обусловлен тем, что они содержат в своем составе щелочные оксиды в виде Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O в количестве 15-16%, которые способствуют раннему образованию расплава и интенсификации процесса спекания.

Приготовление шликера осуществлялась следующим образом: суглинок и стеклобой предварительно пресеивали через сито 5 мм и подвергали помолу до прохождения через сито 0,14 мм. К тонкомолотым сырьевым материалам добавлялась зола, алюминиевая суспензия, известь и смесь перемешивалась миксером в течении 1,0-1,5 мин. Подготовленная смесь заливалась в металлические формы. Процесс газовыделения (поризаций) продолжался в течении 30-40 мин. После окончания поризации образует сушки в течении 24 часов при температуре 50-100°С и обжигали при 900-950°С. Химический состав сырьевых метариалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

**Химический состав сырьевых компонентов**

№	Материал	Состав, мас. %							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Суглинок	60	12	8	1	1,1	-	0.1	3
2	Стеклобой	70	2	5	1,5	15	1,3	0,4	0,5
		59	19	2	1,2	1,1	0,6	0,6	2,6
3	Зола ТЭЦ								

С целью определения оптимального состава газокерамики нами использованы методы математического моделирования и оптимизации.

Решение данной задачи было получено с использованных специально разработанных программ для персонального компьютера (система Mathcad-14 [6]) и выполнено в два этапа:

1) получение адекватных исследуемому объекту математических модели, описывающей влияние состава исходной смеси на выбранные целевые показатели качества получаемого изделия;

2) поиск оптимального состава исходных смесей с использованием полученных математических моделей.

Исследовались влияния состава исходной смеси на четыре целевые выходные переменные, характеризующие качество получаемого изделия:

$Y_1$  - прочность изделия  $R_{сж}$  [МПа]

$Y_2$  - плотность изделия  $\rho$ , [кг/м<sup>3</sup>]

$Y_3$  - влагопоглощение изделия  $w$ , [%]

$Y_4$  - теплопроводность изделия  $\lambda$ , [Вт/м•С<sup>0</sup>].

Практическую ценность имеет такой состав исходной смеси, при которой получаемое изделие будет иметь минимальные значения показателей  $Y_2$ ,  $Y_3$   $Y_4$  и максимального значения показателя  $Y_1$ .

Вследствие того, что такое требование содержит противоречие, (т.к. с ростом плотности уменьшаются прочность и теплопроводность) нами в качестве критерия оптимальности принят параметр  $Y_2$  – плотность получаемого изделия, при ограничениях на величины значений  $Y_2$ ,  $Y_3$   $Y_4$  в соответствии с требованиями стандартов .

В качестве входных переменных (факторов) использованы следующие параметры состава исходной смеси:

$X_1$  – суглинок (СГ) ;

$X_2$  – стеклобой(СБ) ;

$X_3$  – зола (ЗЛ) ;

**На первом этапе** математической обработки результатов проведенных экспериментов нами было применен метод планирования экспериментов [2-5], позволившее значительно уменьшить количества необходимых экспериментов.

В основе методов статистического планирования эксперимента лежит использование упорядоченного плана расположения точек (входных параметров опытов) в факторном пространстве и использование новой безразмерной системы координат. Нами применен ротатабельный план второго порядка Бокса-Хантера [2]. Это позволило получить математическую модель исследуемой системы в виде уравнения регрессии (1) при проведении только 20 опытов. В том числе проведено 6 параллельных опытов, необходимых для оценки воспроизводимости опытов, значимости

коэффициентов уравнения регрессии и проверки адекватности математической модели.

На основе предварительного анализа объекта исследования выбраны следующие диапазоны изменения факторов (входов  $X$ ) (см. табл. 2).

Таблица 2

Диапазоны изменения режимных параметров (входов)

Факторы	$X_1$	$X_2$	$X_3$
Нижний уровень (-1)	50	3	20
Верхний уровень(+1)	70	7	30
Нулевой уровень (0) (середины плана)	60	5	25
Интервал варьирования ( $\Delta X$ )	10	2	5
Плечо $-\alpha$ ( $\alpha = 1,682$ ) (дополнительные точки)	43,18	1,636	16,59
Плечо $+\alpha$ (дополнительные точки)	76,82	8,364	33,41

Целью данного исследования являлось определение значимых коэффициентов  $b_i$  математической модели, адекватно описывающей исследуемый процесс имеющей вид уравнения регрессии ( $Y$  - расчетное значение выхода):

$$\hat{Y} = b_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_2 + b_4 \cdot X_3 + b_5 \cdot X_1^2 + b_6 \cdot X_2^2 + b_7 \cdot X_3^2 + b_8 \cdot X_1 \cdot X_2 + b_9 \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{10} \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (1)$$

Выбор модели вида (1) обусловлен его простотой, и как показано ниже достаточно большой точностью описания исследуемых зависимостей.

Дополнительные замечания по поводу выбора вида математической модели (уравнения регрессии). Традиционно используется вид (1), при необходимости (если уравнение не адекватно описывает эксперимент) могут быть добавлены члены вида  $b_i \cdot X_i^3$ ,  $b_j \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$  и т.д. Особых вычислительных трудностей при определении значений коэффициентов  $b_i$  уравнения регрессии  $b_i$  при этом не возникает, однако, характер изменения поведения графика функции высоких порядков сразу за пределами диапазона аппроксимации и даже между точками, найденными экспериментально может быть непредсказуем.

Нас интересуют значения коэффициентов  $b_i$  математической модели в натуральном масштабе, позволяющих выполнить имитационное моделирование с целью определения оптимального состава исходной смеси.

Для проверки значимости коэффициентов уравнения регрессии (1) нами использован критерий Стьюдента [1]. Сделаем замечание относительно проблемы оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии (1). Если какой либо коэффициент незначим, то он может быть принят

равным нулю, т.к. его влияние на результат расчета по формуле (1) мало. Чтобы оценить допустимый предел требуемой точности определения расчетного значения выхода  $Y$  надо учесть, что в инженерной и научной практике обычно достаточно 3-5 значащих цифр при записи и использовании числовых расчетов.

Для обоснованного отброса незначимых коэффициентов необходимо иметь информацию о дисперсии, присущей экспериментально найденным значениям выхода  $Y$ , а также значениям расчетным  $Y$ . Строго говоря, экспериментально найденные значения  $Y$  являются случайными величинами. Дисперсия случайной величины это мера разброса данной случайной величины, то есть мера её отклонения от математического ожидания (т.е. среднеарифметического от ряда параллельных экспериментальных измерений). Если дисперсия эксперимента превышает допустимую, то доверять таким экспериментам нельзя, т.к. они невоспроизводимы. Это может происходить при низкой точности измерительных приборов, неправильной методики эксперимента, неучета дополнительных факторов, влияющих на результаты эксперимента, взаимного влияния входов друг на друга и т.п.

Для проверки воспроизводимости опытов на основе проведенных параллельных (повторных) экспериментов а центре плана нами использован критерий Кохрена [2]. Его применение подтвердило воспроизводимость опытов, проводимых нами.

Для оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии (1) нами применен критерий Стьюдента [2-5]. Обратим ваше внимание на то, что необоснованный отброс якобы незначимых коэффициентов уравнения регрессии, может привести к значительной потере точности математического описания. Например, пусть в уравнении (1) имеется член:  $0,0000015 \cdot X_1^2$ , то при его, казалось бы, малом значении 0,0000015 и значении  $X_1 = 1200$  Гр. С получается достаточно большая величина равная 2,16.

Вообще говоря, отбрасывание незначимых коэффициентом актуально, когда уравнение (1) используется при ручном расчете, например с использованием калькуляторов. При использовании же при расчете компьютерных технологий отбрасывание незначимых коэффициентов можно не проводить.

Адекватность полученных математических моделей проверялась нами по критерию Фишера [1]. Дополнительно для этого нами был использован т.н. критерии пригодности приближения [5] R-квадрат (коэффициент детерминации). Критерий R-квадрат может принимать значения только от нуля до единицы и чем ближе он к единице, тем лучше параметрическая модель приближает исходные данные.

Близость полученных значений критерия R-квадрат к единице говорит о высокой точности описания эксперимента, например выражением вида (1). Обычно приемлемыми для практики считают значения критерия R-квадрат выше 0,9 [5]. Полученные нами значения критерия R-квадрат для каждой математической модели приведены ниже в таблицах 2-5.

Кроме того о точности аппроксимации результатов эксперимента можно дополнительно судить по значениям суммарных абсолютных и относительных ошибок (см. также таблицы 2-5) и анализируя графики сравнения расчетных и экспериментально найденных значений выхода для каждого опыта на приведенных ниже рисунках.

Таким образом, нами произведено получение математической модели исследуемого объекта, адекватно описывающей поведение объекта исследования в диапазоне значений входных переменных  $X$ , приведенных в двух последних строчках табл. 1.

**На втором этапе** математической обработки результатов проведенных экспериментов для поиска оптимального состава исходной смеси нами использован метод нелинейного программирования на основе т.н. квази-ньютоновского алгоритма [5-6], реализованного в системе Mathcad-14 (результаты приведены в табл. 3).

**План, результаты проведенных эксперимента и имитационного моделирования, полученные значения коэффициентов математической модели в безразмерном (кодированном) и натуральном масштабах, ошибки аппроксимации, а также значения критерия адекватности R-квадрат сведены нами в таблице 3. Там же приведены найденные оптимальные составы исходной смеси, обеспечивающие максимальную и минимальную прочность изделия.**

Таблица 3

План и результаты проведенных экспериментов для выхода  $Y=Y_1$  (прочность изделия)

№ опыта	Входные переменные			Выход		Погрешность (ошибка)		Коэффициенты математической модели в натуральном масштабе	
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_{\text{эсп.}}$	$Y_{\text{расч.}}$	абсолютная	относительная %	№	Значение
1	50,00	3,00	20,00	7,100	7,0871	0,0129	0,1819		
2	70,00	3,00	20,00	7,400	7,2142	0,1858	2,5106	B1	37,8057
3	50,00	7,00	20,00	3,800	3,8366	-0,0366	-0,9632	B2	-0,1810
4	70,00	7,00	20,00	3,600	3,7137	-0,1137	-3,1593	B3	-2,7471
5	50,00	3,00	30,00	6,100	5,8684	0,2316	3,7974	B4	-1,5368

6	70,00	3,00	30,00	6,400	6,2455	0,1545	2,4142	B5	0,0014
7	50,00	7,00	30,00	3,100	3,1679	-0,0679	-2,1894	B6	0,1816
8	70,00	7,00	30,00	3,400	3,2950	0,1050	3,0881	B7	0,0262
9	43,18	5,00	25,00	3,800	3,8264	-0,0264	-0,6957	B8	-0,0031
10	76,82	5,00	25,00	3,900	4,0403	-0,1403	-3,5967	B9	0,0012
11	60,00	1,64	25,00	7,900	8,1909	-0,2909	-3,6818	B10	0,0137
12	60,00	8,36	25,00	3,100	2,9758	0,1242	4,0050		
13	60,00	5,00	16,59	6,100	6,0719	0,0281	0,4606	Коэффициенты математической модели в безразмерном масштабе	
14	60,00	5,00	33,41	4,500	4,6948	-0,1948	-4,3289		
15	60,00	5,00	25,00	3,520	3,5286	-0,0086	-0,2439		
16	60,00	5,00	25,00	3,540	3,5286	0,0114	0,3224		
17	60,00	5,00	25,00	3,490	3,5286	-0,0386	-1,1056	№	Значение
18	60,00	5,00	25,00	3,550	3,5286	0,0214	0,6032	B1	3,5172
19	60,00	5,00	25,00	3,500	3,5286	-0,0286	-0,8167	B2	0,0389
20	60,00	5,00	25,00	3,600	3,5286	0,0714	1,9837	B3	-1,5133
Суммарная ошибка =						-1,680E-10	-1,4141	B4	-0,5941
Среднее значение ошибки =						-8,402E-12	<b>-0,0707</b>	B5	0,1823
Значение критерия Rквadrat =						<b>0,9936</b>		B6	0,7478
Найденный режим с минимальным значением Y								B7	0,4651
	X1мин	X2мин	X3мин	Yмин				B8	-0,0625
	59,617	3,09249	26,022	2,67				B9	0,0625
Найденный режим с максимальным значением Y								B10	0,1375
	X1макс	X2макс	X3макс	Yмакс					
	43,18	6,636	16,59	11,42					

Проверка значимости по критерию Стьюдента [2] показала, что все 10 найденных коэффициентов математической модели (1) значимы.

Проверка по критерию Фишера [2], показало, что уравнение (1) адекватно описывает результаты эксперимента (расчетное значение критерия Фишера равно 3,0, что меньше критического равно 5,1).

На рисунках 1 и 2 приведены графики зависимости изменения ошибки аппроксимации для каждого опыта, видно, что ошибка небольшая, в таблице 2 приведены численные значения ошибок.

Получено значение  $R^2 = 0,9936$ , т.е. его значение достаточно близко к 1, что дополнительно подтверждает адекватность полученной математической модели (1).

Полученная адекватная математическая модель позволяет осуществить поиск оптимальных режимных параметров процесса, обеспечивающих минимальную прочность изделия при поиске оптимума в диапазоне ограничений поиска оптимума от  $-\alpha$  до  $+\alpha$ :

X1макс	X2макс	X3макс	Yмакс
43,18	6,636	16,59	11,42

и при поиске оптимума в диапазоне ограничений поиска оптимума от  $-1$  до  $+1$ :

X1макс	X2макс	X3макс	Yмакс
50	5	20	7,09

Проведя имитационное моделирование с использованием уравнения (1) и найденных параметров модели нами получены графики зависимостей прочность изделия от значений режимных параметров, показанные на рис. 1.

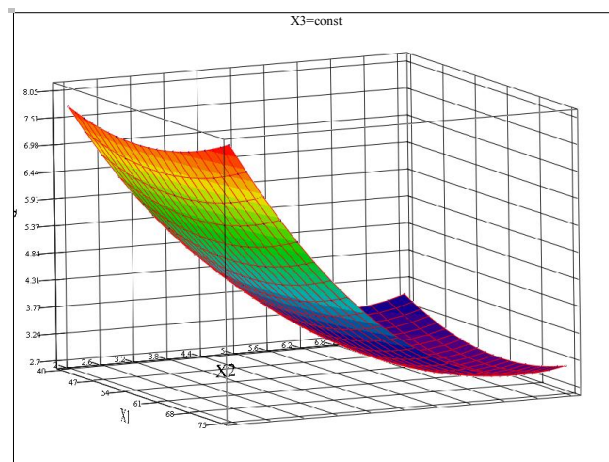


Рис. 1. Трехмерный график функции Y при фиксированном значении X3 со значением в середине плана ( $X_3 = 25$ ).

Наиболее значимыми факторами при формировании являются содержание сугдинка, водоглиняное отношение, температура воды затворения. Содержание стеклобоя наиболее важный фактор для прочности образцов. Содержание золы способствует снижению осадки поризованной массы, а набор структурной порчности происходит более интенсивно. С увеличением количества золы в композиций водопоглощение обожженных образцов увеличи-

вается тем не менее можно выделить предельные дозировки зол в композиции при которых обеспечивается получение образцов с высоким эксплуатационными свойствами из графика изменения что этот предел равен 15-20%. Оптимальный состав высокопористой керамики: суглинок 75-80; стеклобой 5-7; зола 15-20. Физико-механические свойства: прочность при сжатии 6-7,8МПа; плотность: 650-750кг/м; водопоглощение 25-30%; теплопроводность 0,1-0,2 Вт/мС.

С помощью РФА установлен минеральный состав обожженной керамики. Согласно РФА регистрируются кристаллические фазы кварца, анортита, волластонита (рис.2).

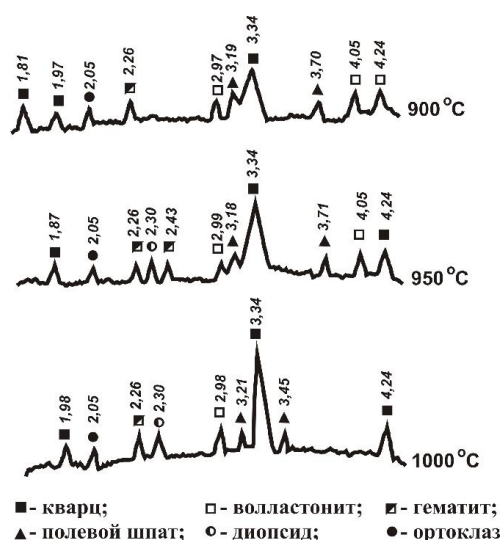


Рис. 2. Рентгенограммы обожженной газокерамики.

РФА подтверждает что оксид кальция в суглинке и извести активно взаимодействуют с продуктами разложения суглинка и свободным оксидом кремния с образованием волластонита и усиления кристаллизации анортита упрочняющего керамический черепок. Полнота связывания свободного оксида кальция содержащего в извести и продукта разложения кальцита в суглинке при обжиге зависит от содержания их в композиции и от температуры обжига, например исчезновение линии оксида кальция (2,38 10-10 м) на рентгенограммах происходит после обжига при температурах 950-1000<sup>0</sup> С .

#### Литература:

1. Езерский В.А., Коровяков В.Ф., Кролевецкий Д.В. Технология пенокерамических стеновых и теплоизоляционных изделий // Кровельные и изоляционные материалы. 2006, № 1. С. 68–69.
2. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Учебное пособие для вузов. - 2-е издание, перераб. и дополненное. -М.: Высшая школа, 1985. -327 с.
3. Abraham, B., & Ledolter, J. (1983). Statistical methods for forecasting. New York: Wiley.
4. Очков В. Mathcad 14 для студентов, инженеров и конструкторов ВHV-Петербург, 2007.
5. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. - М.: Мир, 1985. -554 с.
6. Черноуцкий И. Г. Методы оптимизации в теории управления. Учебное пособие / И. Г. Черноуцкий. — СПб.: Питер, 2004. - 256 с.

Рецензент: д.т.н., профессор Атаманова О.В.