

С.А. КИСЕЛЬОВА, канд. техн. наук, доц., УДАЗТ, Харків

ВПЛИВ ДОБАВКИ РОЗЧИНУ АЛЮМІНІЙ (III) ХЛОРИДУ НА ГІДРАТАЦІЮ ВАПНЯНО – КРЕМНЕЗЕМНОЇ СУМІШІ ПРИ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРАХ АВТОКЛАВУВАННЯ.

ЧАСТИНА 1. РОЗРОБКА ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ АВТОКЛАВУВАННЯ СИЛІКАТНОЇ ЦЕГЛИ З ДОБАВКОЮ АЛЮМІНІЙ(III) ХЛОРИДУ

Досліджено закономірності процесів гідратації в модифікованих вапняно-кремнеземних сумішах. У даній частині статті проаналізовано вплив комплексної добавки на основі відходу помольних тіл та розчину алюміній (III) хлориду на фізико-механічні властивості силікатного матеріалу. Показано, що розчин алюміній (III) хлориду впливає на процес гідратації в'язучого ще на стадії гасіння. При енергозберігаючих технологічних параметрах автоклавної обробки отримано зразки силікатної цегли високої міцності. Показано, що введення комплексної добавки в вапняно-піщану сировинну суміш веде до економії енергоресурсів та сприяє зниженню екологічного навантаження на навколишнє природне середовище.

Ключові слова: силікатна цегла, автоклавна обробка, утилізація відходів, комплексна добавка, енергозбереження.

Вступ. Важливе місце в галузі виробництва будівельних матеріалів займають стінові матеріали, зокрема, силікатна цегла. В Україні доля силікатної, від загального виробництва цегли, складає близько 35 %. Сировиною для силікатної цегли є вапно, пісок та вода, процес формування міцності виробів відбувається при їх автоклавній обробці.

Заводи по виробництву силікатної цегли розміщуються по всій Україні, найбільші з них – у Херсоні, Дніпропетровську, Кривому розі, Харкові. Силікатна цегла має ряд переваг, до яких можна віднести екологічність (виготовляється з природної сировини), більшу щільність у порівнянні з керамічною цеглою, більш високі показники міцності та морозостійкості у порівнянні з легкими бетонами, надійність (гарантія на фасад із силікатної цегли становить більше 50 років) [1].

У галузі виробництва будівельних матеріалів як в країні так і в світі, існує ряд не до кінця вирішених проблем:

- високе споживання енергоресурсів;

- теплове забруднення атмосферного повітря від викидів продуктів згоряння та водяної пари, які утворюються при технологічних процесах;
- хімічне забруднення шкідливими речовинами, що містяться у викидах;
- утворення відходів, інгредієнти які можуть бути шкідливими для навколишнього середовища; до того ж, розміщення відходів вимагає вилучення з обігу земельних ресурсів.

Одночасно, широко відомо, що промисловість будівельних матеріалів є, фактично, єдиною, в якій широко використовуються відходи різних підприємств.

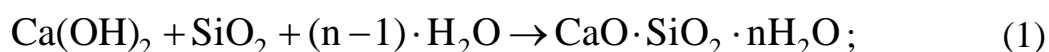
Аналіз попередніх досліджень показав, що галузь виробництва силікатної цегли споживає біля 12,5 % від загального обсягу спожитого в Україні енергоємного матеріалу – вапна (за даними на 2012 р.) [2]. Крім вапна в ході виготовлення цегли споживаються газ та електроенергія, питомі витрати на 1 тис. шт. умовної цегли складають: пари – 670 кг, електроенергії – 36 кВт · год; в ході загального циклу роботи автоклаву споживається 9,9 т пари [3, 4].

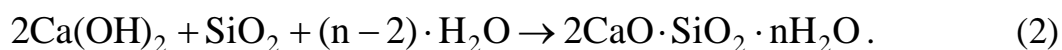
При виробництві силікатної цегли атмосферне повітря забруднюється викидами, які містять шкідливі речовини (оксиди карбону, нітрогену (IV), кальцію, сульфуру (IV), неорганічний пил, свинець, манган та їх сполуки) та парникові гази [4].

Частково вирішити вищенаведені проблеми в напрямку модернізації виробництва силікатної цегли можна, скоротивши обсяг споживання енергоносіїв. Цього можна досягти модифікацією сировини промисловими відходами та хімічними матеріалами, що буде сприяти вирішенню проблеми забруднення навколишнього природного середовища, підвищенню ефективності виробництва, економії при споживанні природного газу та електроенергії.

Загальноприйнятими технологічними параметрами обробки силікатної цегли-сирцю в автоклаві є тиск водяної пари в автоклаві в межах від 0,8 до 1,2 МПа, час витримки виробів під тиском – від 8 до 12 год. [5]. Від обраного режиму гідротермальної обробки залежить кількість, склад та структура гідросилікатів кальцію, які утворюються при хімічній взаємодії між вапном, кремнеземом піску та водою.

У залежності від співвідношення концентрацій $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в рідкій фазі, процес гідратації може перебігати з утворенням низькоосновних (формула 1) або високоосновних гідросилікатів кальцію (формула 2):





Міцність готових виробів забезпечують, в основному, низькоосновні гідросилікати кальцію, з яких CSH(B) та тоберморит (11,3 Å) $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ мають волокнисту структуру, ксонотліт $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ – голчасту. При використанні активного кремнезему може утворюватись й гіроліт $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$. [6].

Загалом, на процеси фазо- та структуроутворення при гідратації вапняно-піщаних сумішей може вплинути багато факторів: природа сировинних матеріалів, ступінь їхньої дисперсності, умови гідротермальної обробки, стехіометрія компонентів сировинної суміші, наявність добавок, що змінюють швидкість коагуляції новоутворень.

Метою дослідження є обґрунтування розробки енергозберігаючих технологічних параметрів автоклавування при виготовленні силікатної цегли за рахунок модифікації сировинної суміші комплексною добавкою відходу помольних тіл та розчину алюміній хлориду.

Основний матеріал дослідження. На основі попередніх досліджень, було встановлено, що процес гідратації вапна на стадії гасіння активізують розчини хлоридів металів з багатозарядними катіонами, зокрема, найбільший вплив на швидкість гідратації оказав розчин алюміній хлориду [7, 8]. Також було встановлено, що позитивний вплив на міцність силікатного матеріалу оказує введення у в'язуче відходу помольних тіл замість меленого піску [9].

У дослідженні застосовувались матеріали та реактиви: грудкове вапно (ТОВ «Завод ЗЖК» корпорації «Харківські будівельні матеріали»); пісок (с.м.т. Первухінка, Богодухівський район, Харківська обл.); відхід помольних тіл (м. Славянськ, Донецька обл.); розчин $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (концентрація розчину – 2 мас. %, у перерахунку на безводну сполуку).

Активність, температура гасіння та час гасіння вапна, встановлювались за стандартними методиками: активність вапна – від 81,0 до 91,0%, температура гасіння – від 71 до 96 °С, час гасіння – від 2 до 4 хв. Пісок дуже дрібний, з модулем крупності 1,263 [10]. Відхід помольних тіл (далі – SiO_2) з питомою площею поверхні 1709 м²/кг містить, в основному, кремній діоксид у модифікації β-кварцу [11].

Для формування зразків силікатної цегли розміром 0,024 × 0,024 × 0,024 м готували сировинні суміші, склад яких надано в табл. 1. Помел вапна, також як і піску, здійснювали в металевому кульовому млині до дисперсності, яка відповідає проходу крізь сито 900 отв/см². Помел в'язучого здійснювався до

проходу крізь сито № 008. Гідротермальну обробку зразків здійснювали у вертикальному лабораторному автоклаві.

Таблиця 1 – Характеристика в'язучого для сировинних сумішей силікатної цегли

Компоненти в'язучого, мас. %			Активність в'язучого	Рідина для зволоження	Температура гасіння в'язучого, °С	Час гасіння в'язучого, хв.
вапно, СаО	кремнеземвмісний компонент					
10,5	пісок	10,5	35,3	вода	–	–
10,5	відхід помольних тіл	10,5	35,8	вода	57	3,5
10,5	відхід помольних тіл	10,5	35,8	розчин AlCl ₃	77	1,0

Аналіз даних табл. 1 показав, що активність в'язучого на основі відходу помольних тіл декілька перевищує активність вапняно-піщаного в'язучого, що можна пояснити наявністю активного високодисперсного кремнезему, більш висока розчинність якого прискорює розчиннення вапна та збільшує його хімічну активність [6].

Зміна параметрів гасіння в'язучого на основі відходу помольних тіл при використанні розчину AlCl₃ (температура гасіння збільшилась с 57 до 77 °С, час гасіння скоротився з 3,5 до 1,0 хв.) пояснюється тим, що катіон Al³⁺ зв'язує гідроксид-іони в малорозчинний амфотерний Al(OH)₃, з подальшим додатковим зв'язуванням іонів OH⁻ в комплексний іон [Al(OH)₄]⁻, що зміщує рівновагу реакції в бік розчинення вапна. Хлорид-іон Cl⁻ утворює більш розчинні, порівняно з Ca(OH)₂, сполуки, що сприяє дифузії іонів Ca²⁺ крізь шар продуктів гідратації на поверхні зерен СаО в розчин [7, 8].

Сформовані зразки силікатної цегли оброблялися в автоклаві за різними технологічними режимами, після чого випробувались на границю міцності на стиск (табл. 2). Як видно з результатів, представлених в табл. 2, границя міцності на стиск зразків силікатного матеріалу, виготовленого на основі вапняно-кремнеземного в'язучого при параметрах гідротермальної обробки зменшених: за тиском – на 0,2 МПа (що відповідає зниженню температури на 11 К), а за часом обробки – на 2 год., становить 19 МПа, що на 42 % менше міцності вапняно-піщаних зразків. Але додавання 2 % розчину алюміній хлориду (що відповідає приблизно 0,4 мас. % відносно загальної маси сировинної суміші), веде до стрімкого зростання міцності до 38 МПа при знижених технологічних параметрах автоклавування.

Таблиця 2 – Вплив добавок на міцність зразків силікатної цегли

Склад сировинної суміші, мас. %			Рідина для зволоження, мас. %			Параметри автоклавної обробки			Границя міцності на стиск, МПа
склад в'язучого		пісок	вид	кількість	тиск, P , МПа	темпера- тура, T , К	час, год		
вапно, СаО	кремнеземвмісний компонент								
	вид	кількість							
10,5	пісок	10,5	79,0	H ₂ O	11	0,8	448	8,0	33,0
10,5	SiO ₂	10,5	79,0	H ₂ O	11	0,6	437	6,0	19,0
10,5	SiO ₂	10,5	79,0	розчин AlCl ₃	14	0,6	437	6,0	38,0

Зміна технологічних параметрів гідротермальної обробки (рис. 1) тягне за собою зменшення енергетичних витрат при виготовленні силікатної цегли, так як найбільш енергоємним є процес підняття тиску в автоклаві і досить енергоємним – процес витримки виробів під тиском.

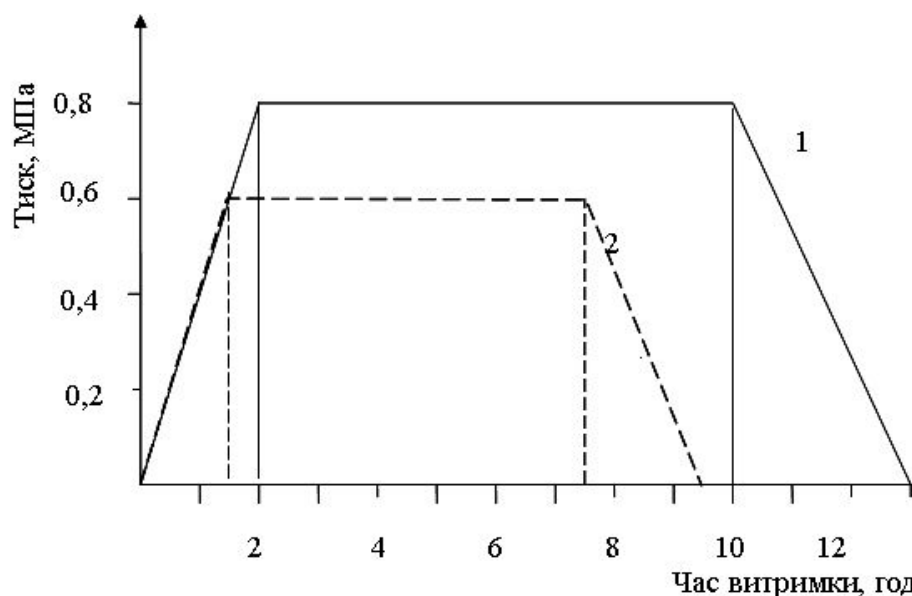


Рис. 1 – Діаграма технологічних режимів автоклавування: 1 – загальноприйнятий, 2 – енергозберігаючий.

Цілком очевидно, що зростання міцності зразків силікатної цегли повинно бути пов'язаним зі змінами у фазовому складі та структурі новоутворень, для підтвердження чого необхідно провести комплекс фізико-хімічних досліджень.

Висновки.

При енергозберігаючому режимі автоклавування забезпечено зростання міцності на стиск (до 38 МПа) зразків силікатної цегли, виготовлених із сировинної суміші, яку модифіковано комплексною добавкою відходу помольних тіл та 2 % розчином $AlCl_3$.

Застосування комплексної добавки дозволяє знизити тиск пари в автоклаві на 0,2 МПа (з 0,8 до 0,6 МПа), час підняття тиску зменшено на 0,5 год., час витримки зразків під тиском зменшено на 2 год. (з 8 до 6 год.).

Зміна технологічних параметрів автоклавування веде до підвищення продуктивності автоклаву та економії обсягів спожитого природного газу.

Важливе значення має екологічний аспект від зниження навантаження на навколишнє природне середовище за рахунок утилізації відходів помольних тіл; від зменшення теплового забруднення навколишнього середовища за рахунок зменшення викидів продуктів згоряння із котла і викидів пари в атмосферу.

Необхідно враховувати також і зниження надходження в атмосферне повітря шкідливих сполук, що утворюються при спалюванні природного газу.

Список літератури: 1. Офіційний сайт ТОВ «Курязський завод силікатної цегли» [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://www.khsm.com.ua/kirpich-silikatny>. 2. Електронний ресурс / режим доступу: http://www.limeindustry.in.ua/content/pressrealise/6/press-realise_07.02.2013_lime_industry_review_ulia_uk.pdf. 3. *Хавкин Л.М.* Технология силикатного кирпича / *Л.М. Хавкин.* – М.: Стройиздат, 1982. – 384 с. 4. *Радченко М.І.* Підвищення екологічної безпеки та енергетичної ефективності виробництва силікатної цегли / *М.І. Радченко, О.А. Сирота, О.В. Макарова* // Наук. зап. НаУКМА. – 2005. – Т. 43. – (Серія: Біологія та екологія) – С. 71 – 76. 5. *Горчаков Г.И.* Строительные материалы: учебник [для студ. строит. специальн. высш. учебн. завед.] / *Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов.* – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с. 6. *Бутт Ю.М.* Твердение вяжущих при повышенных температурах / *Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович.* – М.: Госстройиздат, 1969. – 232 с. 7. *Плугин А.Н.* Исследование особенностей процесса гидратации извести растворами электролитов / *А.Н. Плугин, Г.Н. Шабанова, С.А. Киселева* // Збірн. наук. праць УкрДАЗТ. – 2013. – Вип. 142. – С. 162 – 168. 8. *Кисельова С.О.* Дослідження механізму гідратації вапна під впливом розчинів електролітів / *Кисельова С.О.* // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 52. 9. *Шабанова Г.Н.* Влияние времени автоклавной обработки на механическую прочность силикатных изделий / *Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка, С.А. Киселева* // Збірн. наук. праць УкрДАЗТ. – 2006. – Вип. 72. – С. 180 – 184. 10. *Воробьев В.А.* Лабораторный практикум по общему курсу строительных материалов: учебн. пособ. для студ. вузов / *В.А. Воробьев.* – [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Высшая школа, 1978. – 248 с. 11. *Корогодская А.Н.* Использование отходов химического производства при изготовлении барийсодержащих цементов на их основе / [*А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко и др.*] // Строительные материалы. – 2004. – № 3. – С. 14 – 15.

Bibliography (transliterated): 1. E-site TOV “Kuryazhskiy zavod silikatnoyi czegly [elektronniy resurs] (Official site LLC “Kuryazhsky silicate brick factory”) / access mode: <http://www.khsm.com.ua/kirpich-silikatny> (in Ukrainian). 2. Electronic resources / access mode: <http://www.limeindustry.in.ua/>

content/pressrealise/6/press-realise_07.02.2013_lime_industry_review_ulia_uk.pdf (in Ukrainian).

3. *Havkin L.M.* Tekhnolo-giya silicatnogo kirpicha (Silicate brick technology) / *L.M. Havkin.* – Moscow: Stroyizdat, 1982. – 384 p. (in Russian). **4.** *Radchenko M.I.* Pidvyschennia ekolohichnoi bezpeky ta enerhetychnoi efektyvnosti vyrobnytstva sylikatnoi tsehly (Increase of ecological safety and economical effectiveness of silicate brick production) / *M. Radchenko, O. Syrota, O. Makarova* // Naukovi zapysky NaUKMA. – 2005. – Vol. 43. – (Seria: Biolohiia ta ekolohiia). – P. 71 – 76. (in Ukrainian). **5.** *Horchakov H.Y.* Stroytelnyie materialy: uchebnik dlia stud. stroit. spetsyaln. vyssh uchebn. zaved (Material building) / *H.I. Horchakov, Yu.M. Bazhenov.* – Moscow: Stroyizdat, 1986. – 688 p. (in Russian). **6.** *Butt Yu.M.* Tverdenye viazhushchykh pry povyshennykh temperaturakh (Binding hardening at enhanceable temperatures) / *Yu.M. Butt, L.N. Rashkovich.* – Moscow: Hosstroyizdat, 1969. – 232 p. (in Russian). **7.** *Pluhin A.N.* Issliedovaniie osobiennosti protsessa hidratatsyi izviesti rastvorami eliektrolitov (Investigation of the features of the hydration process of lime with electrolyte solutions) / *A.N. Pluhin, G.N. Shabanova, S.A. Kiseleva* // Zbirn. nauk. prats UkrDAZT. – 2013. – № 142. – P. 162 – 168 (in Ukrainian). **8.** *Kyseleva S.O.* Doslidzhennia mekhanizmu hidratatsii vapna pid vplyvom rozchyniv elektrolitiv (Investigation of lime hydratation under influence of electrolyte solutions) / *S.O. Kyseleva* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – 28 (1071). – (Series: Chemia, chemical technology and ecology). – P. 45 – 52 (in Ukrainian). **9.** *Shabanova G.N.* Vliyanie vremeni avtoklavnoy obrabotki na mehanicheskuyu prochnost silikatnyih izdeliy (Influence of autoclave treatment time on the mechanical strength of silicate products) / *G.N. Shabanova, A.V. Shapka, S.A. Kiseleva* // Zbirn. nauk. prats UkrDAZT. – 2006. – № 72. – P. 180 – 184 (in Ukrainian). **10.** *Vorobev V.A.* Laboratornyiy praktikum po obschemu kursu stroitelnyih materialov: uchebn. posob. dlya stud. vuzov (Laboratory practical work at the building materials rate flat) / *V.A. Vorobev.* – [4-e izd., pererab. i dop.]. – Moscow: Vysshaya shkola, 1978. – 248 p. (in Ukrainian). **11.** *Korohodskaia A.N.* Yspolzovanye otkhodov khymycheskoho proyzvodstva pry yzghotovlenyy barysoderzhashchykh tsementov na ykh osnove (Use of chemical wastes in the production of barium-containing cements based on them) / [*A.N. Korohodskaia, H.N. Shabanova, Y.V. Hurenko at all.*] // Stroitelnyie materialy. – 2004. – № 3. – P. 14 – 15 (in Ukrainian).

Поступила (Received) 18.10.14