

УКРАЇНСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

Кисельова Світлана Олександрівна

УДК 666.965

ЕНЕРГО – І РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ СИЛКАТНОЇ ЦЕГЛИ

Спеціальність 05. 23. 05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Українській державній академії залізничного транспорту
Міністерства інфраструктури України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Шабанова Галина Миколаївна,
Українська державна академія залізничного
транспорту, професор кафедри охорони праці
та навколишнього середовища

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Вінниченко Варвара Іванівна,
Харківський державний технічний університет
будівництва та архітектури,
професор кафедри механізації будівельних
процесів

кандидат технічних наук, доцент
Толмачов Сергій Миколайович
Харківський національний
автомобільно-дорожний університет,
доцент кафедри технології
дорожньобудівельних матеріалів

Захист відбудеться «28» жовтня 2011р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.820.02 Української державної академії залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Української державної академії залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7.

Автореферат розісланий « » 2011р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат технічних наук, доцент

Г.Л. Ватуля

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В теперішній час в Україні спостерігається бурхливий розвиток будівництва, що викликало швидко зростаючий попит на стінові матеріали, в тому числі на силікатні матеріали автоклавного твердіння.

Кожного року все більш загострюється проблема енергозберігання, що пов'язано з обмеженістю запасів власних енергоносіїв, зростанням експортних цін та низькою ефективністю використання сучасних технологій порівняно з розвиненими країнами. У світі рівень переробки промислових відходів досягає 70 – 80%, а в Україні не перевищує 12 – 15%, тому набуває актуальності проблема утилізації твердих промислових відходів, які займають величезні площі під відвали й негативно впливають на природні ландшафти та екологічні умови.

Промисловість будівельних матеріалів відноситься до енерго- та ресурсоємних галузей, так, витрати палива на виробництво вапна складають близько 11% від загального обсягу палива в будівельному комплексі. Знизити витрати на виробництво будівельних матеріалів можливо шляхом використання відходів промисловості, що дозволить економити природну сировину та знизити екологічне навантаження в регіонах накопичення відходів.

Автоклавна технологія виробництва стінових матеріалів має високі техніко-економічні показники, але, не дивлячись на це, зниження собівартості силікатних виробів залишається актуальним. Можна виділити основні шляхи вирішення цієї проблеми: заміна основних компонентів сировинної суміші на відходи промислового виробництва та зниження енерговитрат при автоклавній обробці виробів.

В процесі виробництва силікатної цегли використовується вапняно-піщана сировинна суміш, яка зволожується водою, формується під пресом і піддається гідротермальній обробці в автоклаві. Найбільш коштовним компонентом сировинної суміші для виробництва силікатних виробів є вапно, а найбільш енергоємним процесом – набір тиску та витримка виробів під тиском в автоклаві, таким техніко-ефективним рішенням може бути заміна вапна на більш дешеві матеріали – відходи промисловості і розробка сучасної технології, яка дозволяє знизити тиск і час автоклавної обробки, що сприяє скороченню енерговитрат при виробництві силікатних стінових матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі «Охорона праці та навколишнього середовища» Української державної академії залізничного транспорту (УкрДАЗТ). Робота виконувалась згідно плану фундаментальних робіт МОН України № ДР 0106U001508, госпдоговірної роботи «Удосконалення технології будівельних матеріалів» (ДП «Укрспецвагон», 2007 р.), де здобувач був відповідальним виконавцем.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є виявлення закономірностей та особливостей процесів фазоутворення при гідротермальній обробці вапняно-піщаних виробів для розробки енерго- і ресурсозберігаючої технології силікатної цегли.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні завдання:

- сформуванати базу термодинамічних даних для сполук, які входять до системи $CaO-SiO_2-H_2O$ та виконати аналіз спрямованості хімічних реакцій;
- розробити комплексну добавку на базі промислових відходів і розчинів-електролітів та дослідити її вплив на експлуатаційні характеристики силікатної цегли;
- оптимізувати режим гідротермальної обробки силікатної цегли;
- дослідити кінетичні особливості процесів фазоутворення в системі $CaO-SiO_2-H_2O$;
- виготовити експериментальну партію силікатної цегли й визначити експлуатаційні характеристики.

Об'єкт дослідження – процеси фазоутворення в вапняно-піщаній суміші при гідротермальній обробці.

Предмет дослідження – закономірності утворення гідросилікатів кальцію в системі $CaO-SiO_2-H_2O$ в присутності комплексної добавки та їх участь у формуванні структури виробів при автоклавній обробці.

Методи дослідження. Рішенню завдань, що були поставлені, сприяло застосування комплексу сучасних методів експериментальних і теоретичних досліджень. Для визначення спрямованості процесів фазоутворення у вапняно-піщаних сумішах застосовано метод термодинамічного аналізу твердофазних реакцій. Статистичну обробку експериментальних даних і термодинамічних розрахунків виконано з використанням пакету прикладних програм. Дослідження фазового складу сировини й продуктів гідротермальної обробки, а також мікроструктури матеріалів проведено з використанням комплексу апаратних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного, петрографічного, електронної растрової мікроскопії. Фізико-механічні та експлуатаційні властивості силікатних виробів визначено відповідно до ДСТУ Б В.2.7–80–98 «Будівельні матеріали. Цегла і камені силікатні. ТУ» і ДСТУ Б В.2.7–42–97 «Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів».

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Розроблено кристалохімічну концепцію направленою формування високих фізико-механічних властивостей силікатної цегли при енергозберігаючому режимі гідротермальної обробки 0,6 МПа–6 год шляхом формування кристалічних новоутворень гідросилікатів кальцію з щільноупакованою структурою, за рахунок введення до вапняно-піщаної сировинної суміші активних мінеральних добавок промислових відходів гідравлічної і пуцоланової дії та добавок-електролітів з ізоморфними до кристалічної решітки гідросилікатів кальцію аніонними групами різних типів.

2. Сформовано і уточнено термодинамічну базу даних, необхідних для дослідження системи $CaO-SiO_2-H_2O$, до якої належать гідросилікати кальцію. Встановлено, що співвідношення C/S , близьке до 1 при зниженій температурі гідротермальної обробки 437 К забезпечує пріоритет кристалізації фаз пластинчастої, волокнистої та голкоподібної морфології, що забезпечує ефект

армування структури силікатної цегли і підвищення фізико-механічних і технічних характеристик виробів.

3. Встановлено закономірності впливу на процеси фазоутворення при гідротермальній обробці вапняно-піщаних сумішей активних тонкодисперсних добавок – промислових відходів, таких як кремнеземний відхід виробництва помольних тіл, доменний відвальний шлак та цементний пил-винос рукавних фільтрів, які призводять до більш повного засвоєння вапна, утворенню додаткової кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію, що сприяє зростанню фізико-механічних властивостей силікатної цегли.

4. Встановлено механізм дії електролітів на процес гідратації вапна, підґрунтям для якого з'явилося правило розчинення солей, яке базується на співвідношення добутку концентрацій іонів, що складають тверду речовину, до добутку розчинності цієї речовини. Добуток концентрацій іонів $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$ зростає при збільшенні концентрації досліджуваних електролітів, якщо один з їх іонів є спорідненим до $Ca(OH)_2$ і зменшується, за рахунок створення кальцієвих солей з набагато меншим добутком розчинності або солей з великою розчинністю, або зменшенням pH водного розчину у сировинній суміші.

5. Встановлено зв'язок між процесами структуроутворення в силікатних виробках і колоїдно-хімічними уявленнями про концентраційну коагуляцію дисперсних систем, електроповерхневими властивостями структурних елементів та взаємодією між ними з утворенням міцних контактів з подвійним електричним шаром, з загальним шаром протиіонів Ca^{2+} та шарами потенціалвизначальних іонів OH^- на гідросилікатних частках, електрогетерогенних контактів між позитивно зарядженими кристалогідратними та негативно зарядженими гідросилікатними частками.

6. Досліджено кінетичні особливості процесів фазоутворення в системі $CaO-SiO_2-H_2O$ в присутності комплексної добавки. Встановлено, що стадією, яка лімітує взаємодію компонентів сировинної суміші є процес дифузії вапна через шар новоутворень на поверхні зерен піску, про що свідчить характер залежності швидкості сумарного процесу від часу та величина енергії активації; швидкість процесів фазоутворення задовільно описує рівняння Гінстлінга-Брунштейна.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено закономірності та особливості процесів фазоутворення в системі $CaO-SiO_2-H_2O$ в присутності добавок, що дозволило розробити енерго- та ресурсозберігаючу технологію силікатної цегли. Результати досліджень пройшли стадію лабораторної апробації на кафедрі вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП». Позитивні результати отримано при випробуванні експериментальної партії силікатної цегли на ДП «Укрспецвагон», м. Панютине. Підтверджено ефективність розроблених технологічних рішень під час випуску та випробувань багатотоннажної експериментальної партії цегли підприємством ВАТ «Сєвєродонецький завод будівельної кераміки», отримано одинарну рядову повнотілу силікатну цеглу, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-80-98 і ДСТУ Б В.2.7-42-97: границя міцності при стиску – 20

МПа, границя міцності при вигині – 3,2 МПа, морозостійкість – 25 морозозмін, водопоглинання від 10% до 12%.

Накопичений в дисертаційній роботі експериментальний і теоретичний матеріал може бути використаний для пошуку нових добавок при виготовленні вапняно-піщаних виробів, які дозволять знизити час їх витримки та тиск в автоклаві.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при викладанні дисципліни «Загальна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Хімічна технологія в'язучих матеріалів».

Особистий внесок здобувача. Основні положення дисертаційної роботи, які винесено на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: розраховано термодинамічні константи сполук, утворення яких є найбільш імовірним при гідротермальній обробці вапняно-піщаних сумішей; вивчено вплив інтенсифікуючих добавок – відходів промислового виробництва та електролітів на фізико-механичні властивості силікатної цегли; досліджено фазовий склад зразків силікатної цегли; теоретично обґрунтовано можливість скорочення параметрів автоклавної обробки (тиску та часу) без зниження міцності виробів; досліджено кінетичні закономірності процесів фазоутворення в системі $CaO-SiO_2-H_2O$; визначено фізико-механічні й технічні властивості отриманої силікатної цегли.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи було представлено на: Міжнародних науково-технічних конференціях кафедр академії та спеціалістів залізничного транспорту і підприємств (м. Харків, 2005, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011 рр.); науково-методичній конференції «Безпека життєдіяльності» спілки фахівців з безпеки життєдіяльності (м. Харків, 2005, 2006, 2007р.); III Міжнародній конференції «Співпраця для вирішення проблеми відходів (м. Харків, 2006 р.); Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2007, 2009, 2010 рр.); IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» з міжнародною участю (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2009 р.), III Міжнародній науково-практичній конференції «Безпека життєдіяльності людини, як умова сталого розвитку сучасного суспільства» (м. Харків, 2009 р.).

Публікації За темою роботи опубліковано 14 робіт, серед яких 8 наукових статей у фахових виданнях ВАК України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, 8 додатків. Повний обсяг дисертації складає 218 сторінок; 34 ілюстрації по тексту та 11 ілюстрацій на 11 сторінках; 15 таблиць по тексту та 8 таблиць на 11 сторінках; 8 додатків на 20 сторінках; 145 використаних літературних джерел на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове і практичне значення отриманих результатів, сформульовано мету і визначено напрямки її досягнення, представлено загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури з питань фізико-хімічних основ процесів, які відбуваються при гідротермальній обробці вапняно-піщаних сумішей. Аналіз здійснено на підставі наукових робіт таких вчених, як Волженський В.А., Бутт Ю.М., Ведь Е.И., Жаров Є.Ф., Будніков П.П., Мчедлов-Петросян О.П., Бабушкін В.І., Плугін А.М., Тейлор Х.Ф., Ассарсон Г., Калоусек Г.Л. та інш. Огляд літератури виявив актуальність питань енерго- і ресурсозберігання та дозволив визначити напрямок проведення досліджень дисертаційної роботи: дослідити імовірність існування фаз в системі $CaO-SiO_2-H_2O$ при зниженій температурі автоклавної обробки; забезпечити спрямоване формування низькоосновних гідросилікатів кальцію при енергозберігаючому режимі гідротермальної обробки шляхом введення в сировинну суміш силікатної цегли активних мінеральних добавок промислових відходів і добавок – електролітів з ізоморфними кристалічній решітці гідросилікатів кальцію аніонними угрупованнями різних типів; дослідити механізм дії добавок на процеси фазоутворення в вапняно-піщаних сумішах та оптимізувати склад сировинної суміші для виготовлення силікатної цегли заданого режиму автоклавовання.

У другому розділі дисертації надано характеристику вихідних сировинних матеріалів, методику виготовлення зразків силікатної цегли, наведено методи досліджень, які застосовані в дисертаційній роботі.

При дослідженні системи $CaO - SiO_2 - H_2O$ використано сировинні матеріали: вапно (ЖБК-3, м. Харків), пісок (сmt. Первухінка, Харківська обл.); відходи промисловості: кремнеземвмісний відхід помольних тіл (м. Славянськ, Донецької обл.), металургійні доменні відвальний та гранульований шлаки (м. Макіївка, Донецька обл.), цементний пил-винос рукавних фільтрів (ДП „Харківський дослідний цементний завод”, м. Харків), мелений бій силікатної цегли (ЖБК-3, м. Харків); дефекат – відхід цукрового виробництва (сmt. Первухінка, Харківська обл.); гідроксид кальцію – відхід фармацевтичного виробництва (ДП завод „Хімреактив”, НПК «Інститут Монокристал», м. Харків). При дослідженні впливу добавок-електролітів на процеси фазоутворення в вапняно-піщаних сумішах використані реактиви: $NaOH$, K_2CO_3 , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $CaCl_2$, з яких виготовлено 2% розчини для зволоження сировинної суміші.

Визначення фазового складу добавок та продуктів гідратації вапняно-піщаних сумішей проводилось за допомогою комплексу сучасних фізико-

хімічних методів аналізу: рентгенофазового (ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500D системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8, на прозорих шліфах), растрової електронної мікроскопії (РЕММА-2).

Фізико-механічні випробування силікатної цегли визначались за стандартними методиками, експлуатаційні характеристики, такі як границя міцності на стиск та вигін, морозостійкість, водопоглинання – за ДСТУ Б В.2.7-80-98 і ДСТУ Б В.2.7-42-97.

У третьому розділі проведено термодинамічні дослідження системи $CaO-SiO_2-H_2O$. Сформовано і уточнено термодинамічну базу даних, необхідних для дослідження системи. Розраховано вільну енергію Гіббса утворення гідросилікатів кальцію при співвідношенні $C/S = 1:1$ при температурах 298, 348, 398, 437, 448 К (рис. 1). Встановлено, що з ростом температури зростає стабільність фаз: гілебрандиту, фошагіту та ріверсайдиту, на що вказує зменшення значення ΔG^0 . Виконано термодинамічний аналіз реакцій в системі $CaO-SiO_2-H_2O$ при зниженій температурі гідротермальної обробки 437 К для різних співвідношень C/S (рис. 2).

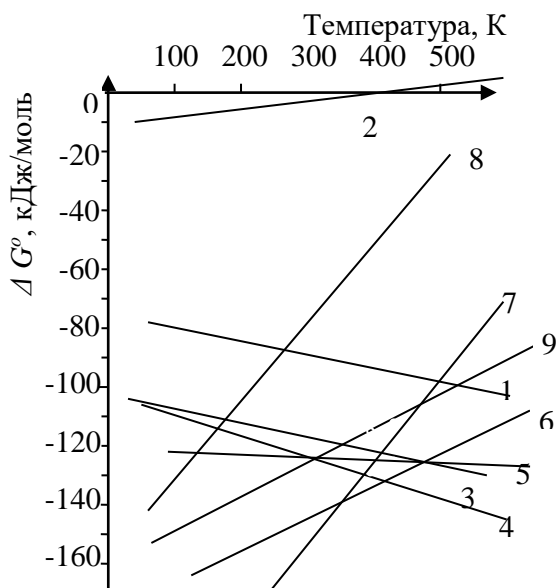


Рис. 1. Залежність $\Delta G = f(T)$ для реакцій утворення гідросилікатів кальцію при відношенні $C/S = 1/1$: 1 – гілебрандит, 2 – афвиліт, 3 – фошагіт, 4 – ксонотліт, 5 – ріверсайдіт, 6 – тоберморит, 7 – пломбієрит, 8 – гіроліт, 9 – океніт.

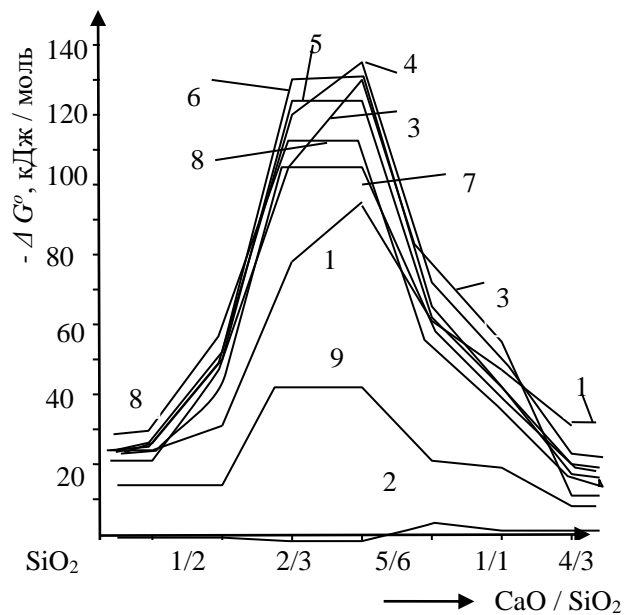


Рис. 2. Залежність ΔG^0 реакцій утворення гідросилікатів кальцію від співвідношення C/S при температурі 437 К: 1 – гілебрандит, 2 – афвиліт, 3 – фошагіт, 4 – ксонотліт, 5 – ріверсайдіт, 6 – тоберморит, 7 – пломбієрит, 8 – гіроліт, 9 – океніт.

Узагальнення результатів термодинамічних розрахунків і порівняння їх з даними про структурно-морфологічні особливості кристалізації гідросилікатів

кальцію, призвело до висновку: високі фізико-механічні властивості силікатної цегли формують кристалічні новоутворення, які упаковуються в щільну структуру при зниженій температурі обробки 437 К (тиск 0,6 МПа), чому сприяє співвідношення C/S в межах від 5:6 до 1:1, яке обумовлює термодинамічну перевагу кристалізації гідросилікатів кальцію волокнистої, пластинчастої та голчастої морфології.

Четвертий розділ присвячений розробці комплексної добавки до сировинної суміші силікатної цегли, яка забезпечує зниження енерговитрат при гідротермальній обробці і зменшує вміст вапна в сировинній суміші. Загальноприйняті параметри автоклавування 0,8 МПа – 8 год.

В роботі застосовувалось вапно з температурою гасіння 71 – 96 °С, швидкістю гасіння 2 – 4 хв, активністю 81 – 91% і пісок з модулем крупності 1,263; склад сировинної суміші, мас. %: в'язуче – 21, пісок – 79.

Аналіз результатів досліджень впливу тонкодисперсних добавок промислових відходів на міцність при стиску зразків силікатної цегли, виявив позитивний вплив добавки тонкодисперсного відходу помольних тіл (містить 92 мас.% SiO_2), табл. 1.

Міцність зразків силікатної цегли з такою добавкою в складі в'язучого (№3) становить 37 МПа при загальноприйнятому режимі гідротермальної обробки 0,8 МПа – 8 год, що на 13% перевищує результат міцності зразків без добавки (№1), що обумовлено кристалізацією додаткової кількості гідросилікатів кальцію $CSH(B)$, $C_2SH(II)$, а також тобермориту. Зниження параметрів автоклавування до 0,6 МПа – 6 год (зразок №5) зменшує міцність силікатної цегли з 37 МПа до 19 МПа, що пов'язано з неповним засвоєнням вапна і зменшенням кількості і ступенем кристалічності новоутворень

Встановлено, що добавка SiO_2 сприяє прояву активності таких добавок-відходів, як мелені доменні шлаки і пил-винос (склад №13, 16): міцність силікатної цегли зростає до 30 МПа й 36 МПа, що, відповідно, на 57% і 89% вище від міцності зразків №5. В складі продуктів гідратації зразків №13 присутні гідросилікати $CSH(B)$, $C_2SH(II)$ та некийт $C_3S_6H_8$, тоберморит; в зразках №16 – $CSH(B)$, $C_2SH(II)$, ксонотліт; загальна кількість гідросилікатів збільшується, порівняно із зразками №5.

На процеси фазоутворення в системі $CaO-SiO_2-H_2O$ впливають добавки розчинів-електролітів. Досліджено вплив добавок-електролітів на процес гідратації. Розроблено уявлення про механізм дії добавок-електролітів на гідратацію вапна, яке ґрунтується на тому, що добуток концентрацій $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$ іонів Ca^{2+} і OH^- у рідкій фазі сировинної суміші силікатної цегли дорівнює добутку розчинності $DP_{Ca(OH)_2}$, причому $DP_{Ca(OH)_2}$ є постійною величиною.

Досліджено вплив добавок-електролітів на процеси фазоутворення в системі $CaO-SiO_2-H_2O$. Результати випробувань міцності зразків силікатної цегли з добавками-електролітами, виготовленими при енергозберігаючому режимі гідротермальної обробки 0,6 МПа – 6 год, наведено в табл. 2.

Механізм дії добавок-електролітів виявився зв'язаним із катіонною та аніонною складовими електроліту й природою добавки-відходу; встановлено,

що неможливо використати правило адитивності стосовно до всіх випадків використання добавок-електролітів.

Таблиця 1

Границя міцності при стиску зразків силікатної цегли з добавками тонкодисперсних промислових відходів

№ №	Склад сировинної суміші, мас. %						Режим обробки		Границя міцності при стиску, МПа	
	склад в'язучого				заповнювач		тиск, МПа	час, год		
	CaO	кремнеземний компонент	Добавка-відхід							
найменування	кількість	найменування	кількість	найменування	кількість	тиск, МПа	час, год			
1	10,5	пісок	10,5	–	–	пісок	79,0	0,8	8	33
2	10,5	SiO ₂	10,5	–	–	SiO ₂	79,0	0,8	8	35
3	10,5	SiO ₂	10,5	–	–	пісок	79,0	0,8	8	37
4	10,5	пісок	10,5	–	–	SiO ₂	79,0	0,8	8	34
5	10,5	SiO ₂	10,5	–	–	пісок	79,0	0,6	6	19
6	10,5	SiO ₂	10,5	бій цегли	3,0	пісок	76,0	0,6	6	13
7	10,5	SiO ₂	10,5	дефекат	3,0	пісок	76,0	0,6	6	14
8	10,5	SiO ₂	10,5	бій цегли + дефекат	3,0 3,0	пісок	73,0	0,6	6	12
9	–	SiO ₂	10,5	Ca(OH) ₂	10,5	пісок	79,0	0,6	6	12
10	5,0	SiO ₂	10,0	шлак гранульований	6,0	пісок	79,0	0,6	6	15
11	5,0	–	–	шлак гранульований	16,0	пісок	79,0	0,6	6	13
12	6,0	SiO ₂	10,0	шлак відвальний	5,0	пісок	79,0	0,6	6	29
13	5,0	SiO ₂	10,0	шлак відвальний	6,0	пісок	79,0	0,6	6	30
14	4,0	SiO ₂	10,0	шлак відвальний	7,0	пісок	79,0	0,6	6	28
15	5,0	–	–	шлак відвальний	16	пісок	79,0	0,6	6	11
16	5,0	SiO ₂	10,0	пил-винос	6,0	пісок	79,0	0,6	6	36
17	5,0	–	–	пил-винос	16,0	пісок	79,0	0,6	6	21

Поглиблено уявлення про механізм впливу електролітів на процеси фазоутворення: в зразках на вапняно-кремнеземному в'язучому з добавками-хлоридами CaCl₂, BaCl₂, MgCl₂ і AlCl₃ присутні фази: з добавкою MgCl₂ – CSH(B), C₂SH(II), тоберморит (міцність 34 МПа); з добавками CaCl₂ і BaCl₂ –

$Ca(OH)_2$, $CSH(B)$, $C_2SH(II)$, $C_2SH(A)$, (27 МПа); з добавкою $AlCl_3 - C_6S_6H$ (38 МПа).

Таблиця 2

Вплив добавок-електролітів на міцність зразків силікатної цегли, виготовлених з застосуванням в'язучих різного складу

Склад в'язучого, мас. %				Режим		Границя міцності при стиску, МПа									
				тиск, МПа	час, год	вид добавки - електроліту									
CaO	SiO_2	добавка-відхід					H_2O	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$AlCl_3$	$MgSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$	$NaOH$	K_2CO_3
10,5	10,5	–	–	0,6	6	19	34	27	27	38	17	22	19	17	
5,0	10,0	шлак від-вальний	6,0	0,6	6	30	37	33	33	26	40	37	17	18	
5,0	10,0	пил-винос	6,0	0,6	6	36	34	33	25	29	22	33	11	10	

Встановлено, що Cl^- не зв'язуються в продукти гідратації: розчини $CaCl_2$ і $BaCl_2$ значно збільшують концентрацію електроліту, що сприяє концентраційній коагуляції негативно заряджених часток гідросилікатів кальцію й прискоренню створення між ними міцніших контактів з одним загальним шаром протиіонів, що забезпечує зростання міцності зразків з 19 МПа до 27 МПа; $MgCl_2$ призводить до ще більшого ущільнення контактів за рахунок малого радіусу катіону Mg^{2+} , тому міцність зразків зростає з 19 МПа до 34 МПа; добавка $AlCl_3$, за рахунок специфічної адсорбції катіону Al^{3+} з малим радіусом призводить до перезарядки поверхонь SiO_2 й зерен піску з негативною на позитивну, в результаті міцність силікатної цегли зростає з 19 МПа до 38 МПа. Добавки-електроліти призводять до зміни складу гідратних фаз і забезпечують, в доповнення частково закристалізованим $CSH(B)$ і $C_2SH(II)$, кристалізацію пакетів шарів тобермориту, а в випадку добавки розчину $AlCl_3$ – кристалізацію ксонотлиту голчастої морфології, що надає додаткової міцності.

Досліджено вплив розчинів електролітів на міцність силікатної цегли, виготовленої на вапняно-шлаковому в'язучому: всі електроліти призвели до зростання міцності, крім розчинів $NaOH$, K_2CO_3 , $AlCl_3$. Найбільше зростання міцності дає добавка розчину $MgSO_4$, в якій дія катіонів малого радіусу Mg^{2+} , ізоморфного до магнієвмісних мінералів шлаку, та дія аніону SO_4^{2-} , який сприяє лужно-сульфатній активації шлаку і зв'язує Ca^{2+} в малорозчинний $CaSO_4$, що зміщує рівновагу реакції взаємодії вапна з SiO_2 в бік утворення гідросилікатів кальцію.

Встановлено вплив розчинів електролітів на міцність силікатної цегли, виготовленої на в'язучому з добавкою пилу-виносу: всі розчини електролітів

призвели до зниження міцності, особливо розчини $NaOH$ і K_2CO_3 . Зі збільшенням заряду ядра атому металу в групі ($_{12}Mg - _{20}Ca - _{56}Ba$) і збільшенням радіусу іонів, міцність зразків зменшується; при зволоженні сульфатами більшу міцність мають зразки з добавкою розчину $Al_2(SO_4)_3$ (33 МПа), при зволоженні хлоридами – з добавкою $MgCl_2$ (34 МПа).

В розділі 5 було оптимізовано параметри гідротермальної обробки силікатної цегли і обрано раціональний склад сировинної суміші. За еталонне значення міцності прийнято міцність вапняно-піщаних зразків без добавок, виготовлених при загальноприйнятому режимі обробки 0,8 МПа – 8 год (33 МПа). Встановлено, що еталонна міцність зразків з добавками, може бути досягнута через 5,2 год (рис. 3, криві 4 і 5), але з урахуванням неоднорідності властивостей міцності цегли в умовах виробництва, приймаємо за оптимальні параметри гідротермальної обробки 0,6 МПа – 6 год, а за раціональний – склад сировинної суміші, мас. %: CaO – 5, відхід помольних тіл – 10, мелений доменний відвальний шлак – 6, пісок – 79; 2 % розчин $MgSO_4$. Комплексна добавка дозволяє отримати силікатні вироби високої міцності при зменшенні параметрів гідротермальної обробки: тиску на 0,2 МПа, часу – на 2 год, внаслідок чого зменшуються енерговитрати при автоклауванні і витрати вапна при виготовленні силікатної цегли.

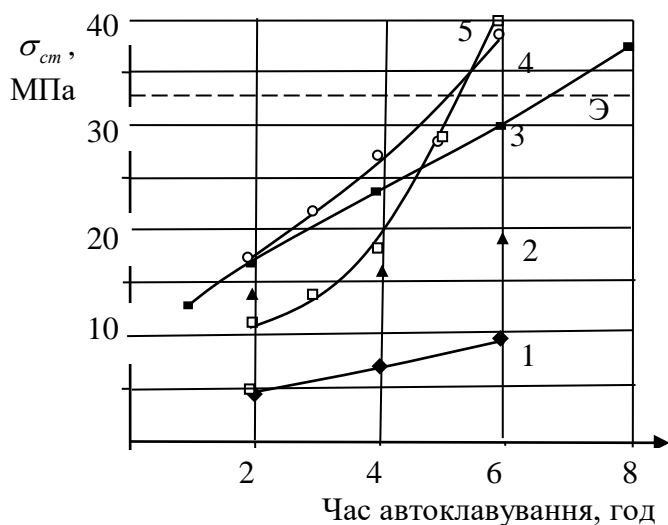


Рис. 3. Кінетика зміни границі міцності при стиску силікатної цегли залежно від технологічних параметрів автоклаування, сировинна суміш: 1 – без добавок (0,6 МПа); 2 – з добавкою SiO_2 (0,6 МПа); 3 – з добавкою SiO_2 (0,8 МПа); 4 – з добавками SiO_2 і $AlCl_3$ (0,6 МПа); 5 – з добавками шлаку і $MgSO_4$ (0,6 МПа); Е – еталон без добавок (0,8 МПа – 8 ч).

Розглянуто кінетичні особливості процесів фазоутворення в системі $CaO-SiO_2-H_2O$, встановлено ступінь перетворення вапна і швидкість реакції при температурах 405 К, 424 К, 437 К, 448 К; константи швидкості становлять: $k = 1,25 \cdot 10^{-3}$ при 405 К, $k = 2,50 \cdot 10^{-3}$ при 424 К, $k = 4,25 \cdot 10^{-3}$ при 437 К, $k = 5,00 \cdot 10^{-3}$ при 448 К; енергія активації – 44 кДж/моль.

Отримані дані свідчать, що швидкість процесів в системі $CaO - SiO_2 - H_2O$ задовільно описується рівнянням Гінстлінга-Броунштейна.

Встановлено, що характер залежності швидкості реакції від часу, як і величина енергії активації, свідчать про переважно дифузійне протікання процесів. Процеси фазоутворення в сировинній

комплексною добавкою, яка включає мелений відвальний шлак і розчин $MgSO_4$ практично завершуються при параметрах гідротермальної обробки 0,6 МПа – 6 год.

Визначено мікроструктуру і фазовий склад зразків силікатної цегли з добавками та встановлено (рис. 4), що зразки силікатної цегли без добавок містять не зв'язаний $Ca(OH)_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,933; 2,629; 4,927$ м) і гідросилікати кальцію $C_2SH(II)$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,994; 2,82; 2,87; 3,05$ м), $C_2SH(A)$ ($d \cdot 10^{-10} = 2,43; 2,87; 3,52; 3,92$ м), $C_2SH(C)$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,889; 2,69$ м), $CSH(B)$ ($d \cdot 10^{-10} = 2,82; 3,05$ м). У зразках, виготовлених на основі в'язучого з добавками SiO_2 , відвального шлаку і розчину $MgSO_4$, виявлено гідросилікати кальцію $CSH(B)$ ($d \cdot 10^{-10} = 2,859; 3,039$ м), $C_2SH(II)$ ($d \cdot 10^{-10} = 2,859; 3,039$ м), $C_2SH(A)$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,757; 2,356; 2,594; 2,732; 2,859; 3,575; 3,883$ м), $C_2S_3H_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,877; 2,859; 3,883$ м), в цілому утворюється більша кількість низько-основних тоберморитоподібних гідросилікатів. Особливістю складу даного зразка є наявність несквегоніту $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ($d \cdot 10^{-10} = 6,48; 6,61; 3,83$ м).

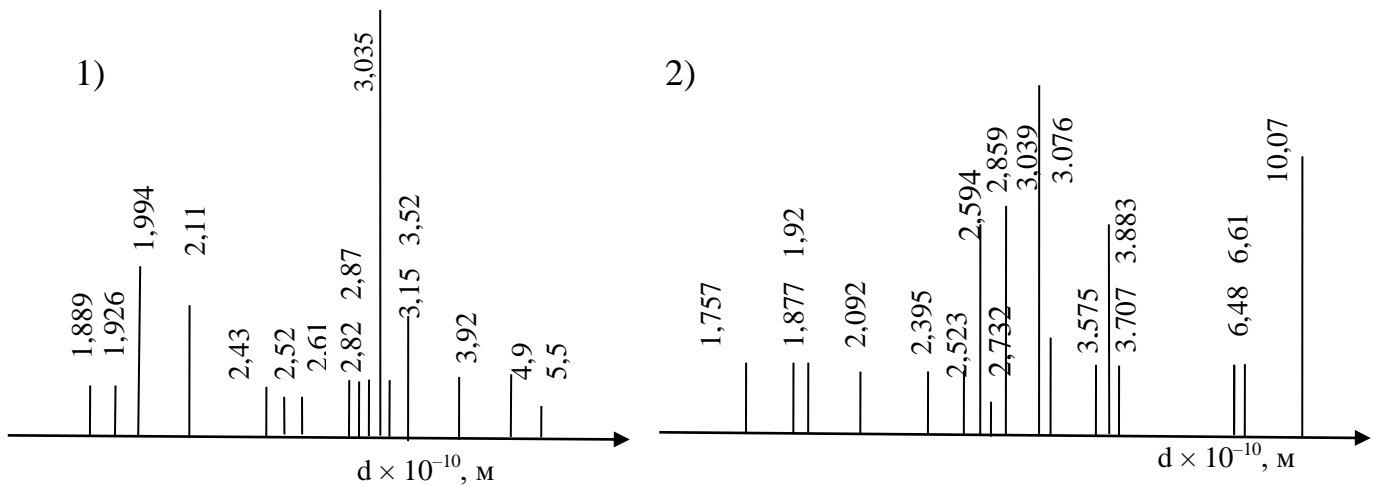


Рис. 4. Скореговані штрих-рентгенограми зразків силікатної цегли: 1 – на основі вапняно-піщаного в’яжучого; 2 – на основі в’яжучого з добавками SiO_2 , відвального шлаку і розчину $MgSO_4$; режим 0,6 МПа – 6 год.

За результатами петрографічних досліджень встановлено (рис. 5), що у мікроструктурі зразка без добавок добре розрізняються полігональні частки, а між ними ще дрібніші субмікроструктурні елементи з розмірами від $4 \cdot 10^{-6}$ м до $8 \cdot 10^{-6}$ м (рис. 6). У зразку силікатної цегли з добавками (рис. 5) границі між зернами піску і новоутвореннями є розмитими, що свідчить про очевидний вплив добавок шлаку і розчину $MgSO_4$ на склад і структуру продуктів гідратації. Мікроструктура зразку, який містить шлак і розчин $MgSO_4$ більш щільна і однорідна, в ній розрізняються шлакові частки – світле ядро, оточене темним контуром (рис. 7), що є результатом розчинення поверхні шлакового зерна з утворенням щільних новоутворень пластинчастого тобермориту і волокноподібного частково-кристалізованого $CSH(B)$.

За результатами електронної растрової мікроскопії шлакового зразку (рис. 8) виявлені гексагональні плитчасті і голкоподібні утворення часток несквегоніту $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Механізм дії добавки розчину $MgSO_4$ обумовлений добудовою катіонами Mg^{2+} ізоморфних йому магнієвмісних мінералів шлаку, що призводить до збільшення позитивного поверхневого заряду часток шлаку на ділянках, що містять MgO і утворенню міцних електрогетерогенних контактів між зернами шлаку і негативнозарядженими міцелами гідросилікатів кальцію, сприяє створенню щільної мікроструктури і зростанню міцності силікатної цегли.

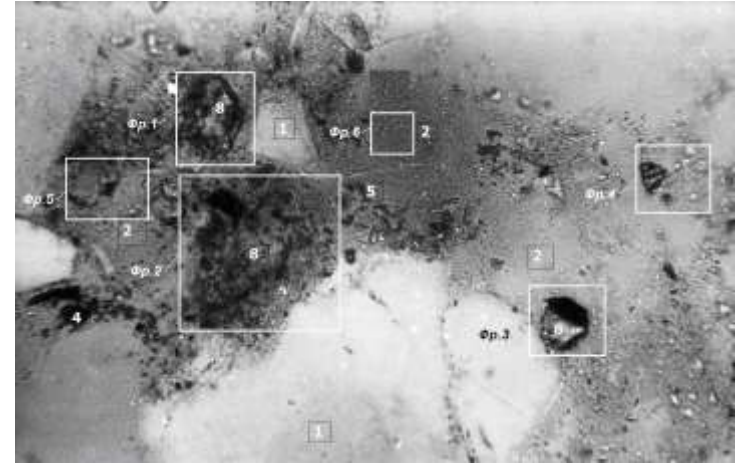
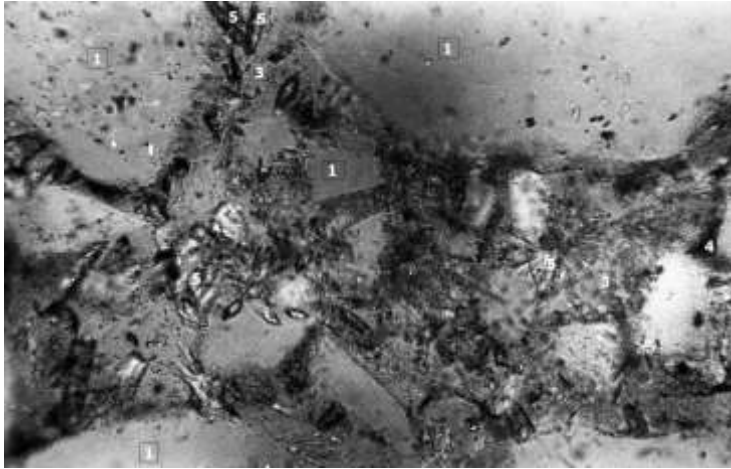


Рис. 5. Мікроструктура зразків силікатної цегли: 1 – без добавок, 2 – з добавками відвального шлаку та розчину $MgSO_4$, $\times 512$.

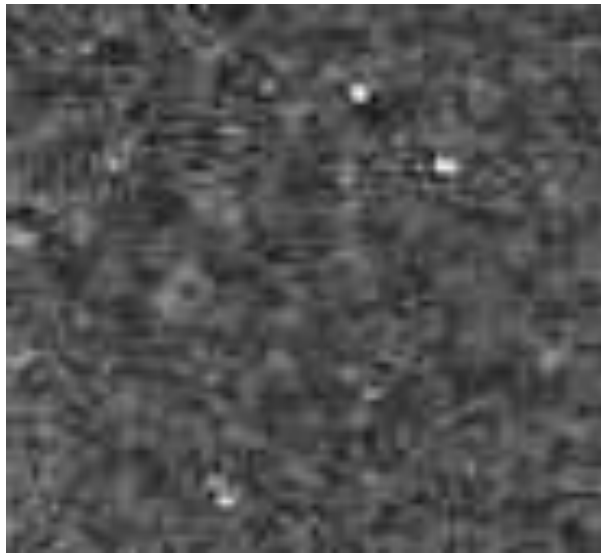


Рис 6. Збільшений фрагмент фр.6, $\times 4300$.

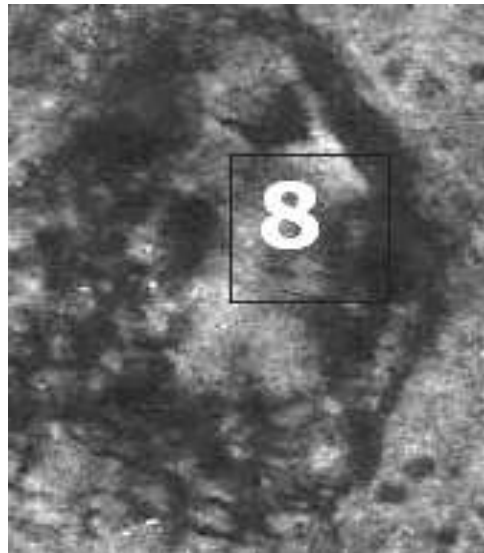


Рис. 7. Збільшений фрагмент фр.1, $\times 3100$.

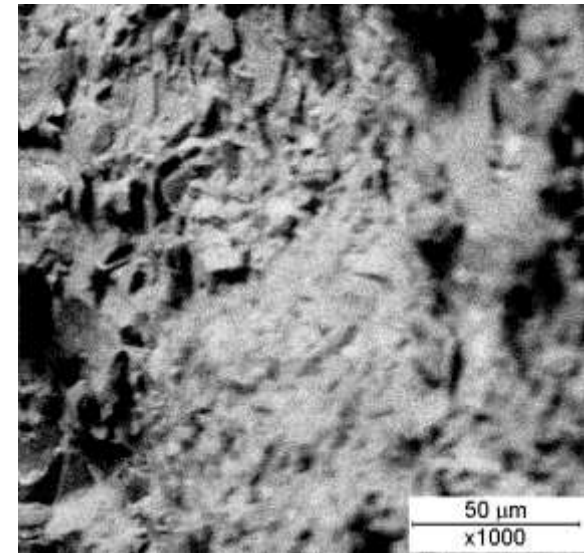


Рис. 8 Результат електронної растрової мікроскопії, зразок з добавками відвального шлаку і розчину $MgSO_4$.

В результаті комплексу проведених досліджень, розроблено склад комплексної добавки до сировинної суміші силікатної цегли (мас. %: вапно – 5, мелений відвальний шлак – 6, відхід помольних тіл – 10, пісок – 79; для зволоження взято 2% розчин $MgSO_4$), який забезпечує утворення додаткової кількості гідросилікатів за рахунок складових шлаку, здатних до твердіння і формує щільну упаковку тоберморитоподібних фаз із додатковим ефектом зміцнення новоутвореннями кристалогідратів несквегоніту.

У шостому розділі наведено дані про фізико-механічні та технічні властивості експериментальних партій силікатної цегли (табл. 4), виготовлених за енергозберігаючим режимом гідротермальної обробки із сировинної суміші з розробленою комплексною добавкою.

Таблиця 4

Результати промислових випробувань експериментальних партій силікатної цегли

№№	Склад сировинної суміші, мас. %					Виробник	Режим		$\sigma_{ст}$, МПа	$\sigma_{виг}$, МПа	W, %	F, циклів
	в'яжуче			пісок	зволоження		P, МПа	τ , год.				
	CaO	SiO ₂	відвальний шлак									
1	10,5	10,5 пісок	–	79,0	H ₂ O	ЖБК - 3	0,8	8	20	3,2	11	25
2	5,0	10,0 SiO ₂	6,0	79,0	MgSO ₄	НТУ «ХП»	0,6	6	20	3,4	12	25
3	5,0	10,0 SiO ₂	6,0	79,0	MgSO ₄	ВАТ «Северодонецький завод будівельної кераміки»	0,6	6	21	3,2	12	25

Експериментальну партію силікатної цегли виготовлено на базі лабораторії в'яжучих кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла і емалей НТУ «ХП», випробування проведені на ДП «Укрспецвагон». Напівпромислому партію силікатної цегли виготовлено на ВАТ «Северодонецький завод будівельної кераміки». Проведені випробування показали, що за експлуатаційними характеристиками отримана одинарна рядова повнотіла цегла, яка відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7.80-98 за міцністю – марці 200, за морозостійкістю – марці F25.

У додатках наведено характеристики гідросилікатів кальцію, акти випуску експериментальних партій силікатної цегли, акти випробувань., акт

впровадження матеріалів дисертаційної роботи в практику навчального процесу.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи було вирішено науково-практичне завдання розробки сировинної суміші для виготовлення силікатної цегли при енергозберігаючому режимі гідротермальної обробки 0,6 МПа–6 год за рахунок спрямованого формування щільної упаковки фаз силікатної цегли шляхом введення в сировинну суміш комплексної добавки, яка містить тонкодисперсні промислові відходи й розчин електроліту. За результатами проведених досліджень зроблено наступні висновки:

1. Розроблено кристалохімічну концепцію спрямованого формування новоутворень гідросилікатів кальцію з щільноупакованою структурою, яку забезпечує введення у вапняно-піщану сировинну суміш активних мінеральних добавок промислових відходів гідравлічної і пуцоланової дії, а також добавок-електролітів з ізоморфними до кристалічної решітки гідросилікату кальцію іонами, що формує високі фізико-механічні властивості силікатної цегли при енергозберігаючому режимі гідротермальної обробки. Сформовано і уточнено базу термодинамічних даних для сполук, що входять до системи $CaO-SiO_2-H_2O$ і виконано термодинамічний аналіз спрямованості хімічних реакцій. Встановлено, що при температурі гідротермальної обробки 437 К (відповідає тиску 0,6 МПа), співвідношення компонентів C/S в межах від 5/6 до 1/1 забезпечує термодинамічну перевагу кристалізації волокнистих та пластинчастих тоберморитоподібних фаз, утворюючих пакети шарів, а також пріоритет і стабільність формування кристалів ксонотліту голчастої морфології, що забезпечує армування структури.

2. Оптимізовано режим гідротермальної обробки силікатної цегли, параметри після оптимізації складають 0,6 МПа – 6 год, та встановлено, що введення до складу в'язучого добавки відходу виробництва помольних тіл (SiO_2) призводить до прогнозованого зростання кількості гелеподібних і кристалічних фаз гідросилікатів кальцію, що забезпечує підвищення границі міцності при стиску силікатної цегли на 13 %; встановлено, що добавка SiO_2 сприяє більш повному прояву гідравлічної активності відходів відвального шлаку і пилу-виносу, в її присутності міцність зразків силікатної цегли з добавкою меленого відвального шлаку зростає до 30 МПа, зразків з цементним пилом-виносом – до 36 МПа, що на 57% і на 89% відповідно, перевищує міцність зразків тільки з добавкою SiO_2 , виготовлених в тих же умовах. В присутності добавки відвального шлаку формуються фази гідросилікатів кальцію волокнистої морфології – $CSH(B)$, $C_2SH(II)$ та некойт $C_3S_6H_8$ і пакети шарів тобермориту, в зразках з пилом-виносом виявлені гідросилікати кальцію $CSH(B)$, $C_2SH(II)$, ксонотліт C_6S_6H .

3. Експериментально встановлено вплив розчинів-електролітів на параметри гасіння вапна й вапняно-кремнеземного в'язучого (температура й час), встановлено, що температура гасіння вапна розчинами електролітів не

перевищує температури гасіння її водою. Розроблено уявлення про механізм дії електролітів на параметри гасіння і гідратацію вапна, яке ґрунтується на співвідношенні добутку концентрацій іонів, які складають тверду речовину, до добутку розчинності (DP) цієї речовини: добуток концентрацій $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$ іонів Ca^{2+} і OH^- у рідкій фазі силікатної цегли дорівнює добутку розчинності $DP_{Ca(OH)_2}$ у розчині $Ca(OH)_2$. Добавки-електроліти змінюють $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$, тоді як $DP_{Ca(OH)_2}$ залишається незмінним.

4. Експериментально встановлено механізм впливу добавок-електролітів на процеси фазоутворення в сировинній суміші з добавкою SiO_2 : істотному зростанню міцності силікатної цегли сприяє використання розчинів хлоридів металів, так, в присутності добавок розчинів $CaCl_2$ і $BaCl_2$ міцність зростає на 42% (27 МПа), $MgCl_2$ – на 78% (34 МПа); добавка $AlCl_3$ забезпечила зростання міцності силікатної цегли на 100% (38 МПа). Рентгенофазові дослідження зразків силікатної цегли з добавкою розчину $AlCl_3$ за уточненою методикою виявили, що в присутності добавки формується ксонотлит C_6S_6H , збільшується загальна кількість гідросилікатів кальцію. Розроблено уявлення про механізм формування структури силікатної цегли під впливом добавок-хлоридів: додавання розчинів $CaCl_2$ і $BaCl_2$ більш, ніж удвічі збільшує концентрацію електроліту, який сприяє концентраційній коагуляції негативно заряджених часток гідросилікатів кальцію і створенню міцних електрогетерогенних контактів, з одним загальним шаром протиіонів з частками піску, електроповерхневий заряд якого позитивний. Добавка розчину $MgCl_2$ дає додаткове зміцнення контактів за рахунок меншого радіусу її катіону Mg^{2+} , який є протиіоном в контактах із загальним шаром протиіонів. Добавка розчину $AlCl_3$ ще більш впливає на міцність за рахунок перезарядки поверхні часток відходу SiO_2 і зерен піску з негативною на позитивну, що призводить до збільшення кількості високоміцних електрогетерогенних контактів, даний ефект посилюється найменшим серед розглянутих, радіусом катіону Al^{3+} .

5. Експериментально встановлено механізм впливу добавок-електролітів на фізико-механічні властивості силікатної цегли, яка містить добавки меленого відвального шлаку або пилу-виносу в сполученні з добавкою SiO_2 : всі розчини обраних електролітів зменшили міцність зразків з добавкою пилу-виносу. Міцність таких зразків зменшується в напрямку збільшення порядкового номеру елемента в групі ($_{12}Mg - _{20}Ca - _{56}Ba$) і збільшенні радіусу іонів (0,74; 1,04 і 1,38 нм відповідно); стосовно аніонної складової – розчини сульфатів сприяють збільшенню міцності, серед розчинів хлоридів, найкращий результат дає розчин $MgCl_2$ (34 МПа). На міцність зразків з добавкою меленого відвального шлаку позитивно вплинули всі розчини електролітів, крім $NaOH$ і K_2CO_3 . Найкращого результату надало додавання розчину $MgSO_4$ – міцність таких зразків складає 40 МПа (0,6 МПа – 6 год), що суттєво перевищує міцність цегли без добавок (33 МПа при 0,8 МПа – 8 год). Добавка розчину $MgSO_4$ має синергетичну дію, пов'язану з поєднанням позитивного впливу катіону Mg^{2+} , ізоморфного до магнієвмісних мінералів шлаку, а також, вбудовою Mg^{2+} малого іонного радіусу в кристалічну решітку продуктів гідратації, з впливом аніону

SO_4^{2-} , який викликає сульфатну активацію шлаку, що сприяє утворенню гідросилікатів кальцію.

6. Розроблено нову комплексну добавку до сировинної суміші силікатної цегли, яка дозволяє отримати силікатну цеглу з високими експлуатаційними характеристиками при оптимізованому енергозберігаючому режимі гідротермальної обробки 0,6 МПа – 6 год. Раціональний склад сировинної суміші для силікатної цегли, мас. %: CaO – 5, відхід виробництва помольних тіл (SiO_2) – 10, мелений доменний відвальний шлак – 6 і 2% розчин $MgSO_4$. Розроблена комплексна добавка дозволяє отримати при обраному режимі автоклавування зразки силікатної цегли міцністю 40 МПа.

7. В результаті кінетичних досліджень процесів фазоутворення при гідротермальній обробці сировинної суміші раціонального складу встановлено швидкість реакції сумарного процесу взаємодії вапна з кремнеземом, константа швидкості реакції і енергія активації, які добре описуються рівнянням Гінстлінга-Броунштейна. Встановлено, що характер залежності швидкості реакції від часу, як і величина енергії активації 44 кДж/моль, свідчать про переважно дифузійний характер перебігу процесів.

8. Виготовлено експериментальну партію силікатної цегли, яка пройшла випробування на ДП «Укрспецвагон». Напівпромислова партія силікатної цегли виготовлена на ВАТ «Севєродонецький завод будівельної кераміки». Проведені випробування показали, що за експлуатаційними характеристиками отримано одинарну рядову повнотілу силікатну цеглу, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7.80-98: за міцністю – марці 200, за морозостійкістю – марці F25. Встановлено, що розроблена технологія силікатної цегли призводять до зниження тиску автоклавної обробки на 0,2 МПа, зменшують час обробки на 2 год, порівняно з загальноприйнятими параметрами, зменшують на 50 % витрату вапна, а також дозволяють утилізувати такі промислові відходи, як кремнеземвмісний відход виробництва помольних тіл і доменний відвальний шлаку.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Влияние зернового состава песка на прочностные характеристики силикатного кирпича / Г.Н. Шабанова, С.А. Киселева, А.В. Шапка, Л.А. Катковникова // Вісник НТУ «ХП». – 2005. – Вип. 52. – С. 32 – 35.

Здобувачем досліджено вплив зернового складу піску на міцність силікатної цегли.

2. Возможность утилизации отходов производства мелющих тел для шаровых мельниц при изготовлении силикатного кирпича / А.В. Шапка, Л.А. Катковникова, Г.Н. Шабанова, С.А. Киселева // Безпека життєдіяльності: Міжнародна наук.-метод. конф., 6-8 грудня 2005 р.: тези доп. – Х., 2005. – С. 63 – 64.

Здобувачем досліджені фізико-механічні властивості силікатної цегли з добавкою відходу помольних тіл і встановлена можливість його утилізації.

3. Отходы – ценное сырье для промышленности строительных материалов / Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, С.М. Логвинков и др. // Сотрудничество для решения проблемы отходов: III Международной конференции, 7 - 8 февр. 2006 г.: тезисы докл. – Харьков. – 2006. – С. 106 – 107.

Здобувачем досліджено ряд відходів промисловості як добавок, що можна застосовувати в будівельних матеріалах.

4. Шабанова Г.М. Влияние времени автоклавной обработки на механическую прочность силикатных изделий / Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка, С.А. Киселева // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – 2006. – Вип. 72. – С.180 – 184.

Здобувачем досліджено вплив часу автоклавної обробки на міцність силікатної цегли, виготовленої з добавкою помольних тіл.

5. Шабанова Г.М. Влияние минеральных добавок – отходов производства на режим гидротермальной обработки силикатного кирпича / Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка, С.А. Киселева // Безопаса життєдіяльності: Міжнародна наук.-метод. конф., 5-7 грудня 2006 р.: тези доп. – Х., 2006. – С. 55 – 56.

Здобувачем досліджено вплив мінеральних добавок промислових відходів на режим автоклавної обробки силікатної цегли.

6. Влияние добавок твердых промышленных отходов на прочностные характеристики силикатного кирпича / С.А. Киселева, Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка, Ф.А. Васютин // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – Вип. 44. – С. 121 – 129.

Здобувачем проведені фізико-хімічні дослідження продуктів гідратації зразків силікатної цегли, виготовлених з добавками твердих промислових відходів.

7. Вплив добавок-електролітів на режим гідротермальної обробки вапняно-піщаних виробів / С.О. Кисельова, О.В. Шапка, Т.О. Коваленко та ін. // Безопаса життєдіяльності: Міжнародна наук.-метод. конф., 4-6 грудня 2007 р.: тези доп. – Х., 2007. – С. 28 – 29.

Здобувачем встановлено вплив добавок-електролітів на режим гідротермальної обробки вапняно-піщаних сумішей.

8. Використання відходів при виробництві силікатної цегли / Д.Ю. Шваник, Г.М. Шабанова, С.О. Кисельова, І.В. Гуренко // Безопаса життєдіяльності: Міжнародна наук.-метод. конф., 4-6 грудня 2007 р.: тези доп. – Х., 2007. – С. 90 – 91.

Здобувачем досліджено вплив комплексної добавки на основі відвального шлаку на фазовий склад гідросилікатів кальцію.

9. Киселева С.А. Влияние добавок электролитов на режим гидротермальной обработки силикатного кирпича / С.А. Киселева, Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка и др. // Вісник НТУ «ХП». – 2007. – Вип. 31. – С. 88 – 96.

Здобувачем досліджено механізм дії добавок-електролітів на процеси фазоутворення в вапняно-піщаних сумішах.

10. Шабанова Г.Н. Термодинамические исследования гидросиликатов кальция / Г.Н. Шабанова, С.А. Киселева, Д.Ю. Шванык // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – Вип. 13. – С. 157 – 162.

Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки для процесів утворення гидросиликатів кальцію.

11. Киселева С.А. Влияние комплексных добавок на прочностные характеристики и режим гидротермальной обработки силикатного кирпича / С.А. Киселева, Г.Н. Шабанова, Д.Ю. Шванык // Зб. наук. праць Сучасні проблеми технології неорганічних речовин. – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2008. – С. 114 – 118.

Здобувачем проаналізовано вплив комплексних добавок до силікатної цегли на її міцність і параметри гідротермальної обробки.

12. Киселева С.А. Ресурсо- и энергосберегающая технология силикатного кирпича / С.А. Киселева, Г.Н. Шабанова // Хімія і сучасні технології: IV Міжнародна науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 22-24 квіт. 2009 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2009. – С. 212.

Здобувачем розроблена ресурсо- і енергозберігаюча технологія силікатної цегли.

13. Кисельова С.О. Використання промислових відходів при виготовленні силікатної цегли – шлях до поліпшення екологічної обстановки / С.О. Кисельова, О.В. Шапка, Г.М. Шабанова // Науч.-техн. сб.: Коммунальное хозяйство городов / Безопасность жизнедеятельности человека как условие устойчивого развития современного общества: III междунар. науч.-практ. конф., 15 – 17 окт. 2009 г – К. – Х., 2010. – С. 250 – 255.

Здобувачем досліджено доцільність введення промислових відходів в сировинну суміш для силікатної цегли з метою покращення екологічної обстановки.

14. Кінетичні особливості процесів фазоутворення в системі $CaO-SiO_2-H_2O$ / О.В. Шапка, О.В. Костиркін, С.О. Кисельова, Г.М. Шабанова // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – 2010. – Вип. 113. – С. 15 – 19.

Здобувачем досліджена кінетика взаємодії вапна з компонентами сировинної суміші для силікатної цегли в присутності комплексної добавки.

АНОТАЦІЇ

Кисельова С.О. – Енерго- і ресурсозберігаюча технологія силікатної цегли. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та виробли. – Українська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2011.

Дисертацію присвячено питанням розробки енерго- і ресурсозберігаючої технології силікатної цегли. Отриманню силікатної цегли з високими експлуатаційними властивостями при зниженій температурі автоклавування передувало теоретичне дослідження системи $CaO - SiO_2 - H_2O$ на базі якого розроблено кристалохімічну концепцію спрямованого формування новоутворень гидросиликатів кальцію з щільноупакованою структурою, що

забезпечує введення у вапняно-піщану сировинну суміш активних мінеральних добавок промислових відходів і добавок-електролітів з ізоморфними до кристалічної решітки гідросилікатів кальцію іонами. Встановлено механізми впливу на міцність силікатної цегли тонкодисперсних добавок промислових відходів і добавок-електролітів з ізоморфними гідросилікатам кальцію іонами. Розроблено раціональний склад комплексної добавки, яка дозволила знизити тиск автоклавування на 0,2 МПа і час – на 2 год, зі збереженням експлуатаційних характеристик цегли, зменшити витрати вапна на 50%, утилізувати відходи виробництва помольних тіл і доменного відвального шлаку. Проведено випробування напівпромислової партії силікатної цегли, виготовленої за розробленою технологією, які показали, що за експлуатаційними характеристиками отримано одинарну рядову повнотілу силікатну цеглу, що відповідає вимогам діючих нормативних документів: за міцністю – марці 200, за морозостійкістю – марці F25.

Ключові слова: силікатна цегла, гідротермальна обробка, структуроутворення, склад, властивості, комплексна добавка, відходи, енерго- і ресурсозберігаюча технологія.

Киселева С.А. – Энерго- и ресурсосберегающая технология силикатного кирпича. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2011.

Диссертация посвящена вопросам разработки энерго- и ресурсосберегающей технологии силикатного кирпича.

Проведено термодинамическое исследование системы $CaO-SiO_2-H_2O$, позволившее разработать кристаллохимическую концепцию направленного формирования фаз гидросиликатов кальция с плотноупакованной структурой, что, при сниженной температуре гидротермальной обработки 437К, обеспечивает соотношение C/S, близкое к единице. Введение в сырьевую смесь силикатного кирпича тонкодисперсных добавок промышленных отходов и добавок-электролитов с изоморфными структуре гидросиликатов кальция ионами способствует повышению физико-механических и технических свойств изделий

Проведено исследование механизма фазообразования в известково-песчаной смеси в присутствии тонкодисперсных добавок-промышленных отходов. Установлено, что добавка отхода производства мелющих тел (SiO_2) в составе вяжущего приводит к образованию дополнительного количества новообразований как в гелевой, так и в кристаллической фазе; повышает активность добавок молотого отвального шлака и цементной пыли-уноса, продукты твердения образцов силикатного кирпича с указанной добавкой содержат в основном тоберморитоподобные низкоосновные гидросиликаты кальция.

Установлен механизм действия добавок-электролитов $NaOH$, K_2CO_3 , $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $AlCl_3$ на параметры гашения извести,

основанный на том, что произведение концентраций ионов $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$ в жидкой фазе сырьевой смеси силикатного кирпича изменяется в присутствии электролита, тогда как произведение растворимости $PP_{Ca(OH)_2}$ остается неизменным. Исследовано влияние указанных добавок на процессы фазообразования в сырьевых смесях с добавками SiO_2 , отвального шлака и пыли-уноса. Установлено, что в смесях с добавкой SiO_2 , растворы хлоридов увеличивают концентрацию электролита, что приводит к концентрационной коагуляции гидросиликатов кальция, имеющих отрицательный электроповерхностный потенциал и образованию прочных электрогетерогенных контактов с одним общим слоем противоионов, данный эффект усиливают катионы малого радиуса Mg^{2+} и Al^{3+} .

Разработан рациональный состав комплексной добавки, в состав которой входят SiO_2 , доменный отвальный шлак и раствор $MgSO_4$, позволивший получить силикатный кирпич с высокими эксплуатационными характеристиками при энергосберегающем режиме гидротермальной обработки: давление 0,6 МПа, время изотермической выдержки 6 ч. Добавка раствора $MgSO_4$ вызвала синергетический эффект увеличения прочности: положительное влияние катиона Mg^{2+} усиливается в присутствии аниона SO_4^{2-} . Катион малого радиуса Mg^{2+} изоморфен магнийсодержащим минералам отвального шлака, и, достраивая их кристаллическую решетку, увеличивает положительный электроповерхностный потенциал, что приводит к уплотнению электрогетерогенных контактов между шлаковыми частицами и новообразованиями гидросиликатов кальция через один общий слой противоионов. Анион SO_4^{2-} активизирует шлак, а также связывает ионы Ca^{2+} в малорастворимый $CaSO_4$, что смещает равновесие реакции между известью и кремнеземом в сторону образования гидросиликатов кальция. В процессе твердения сырьевой смеси с комплексной добавкой формируется плотная структура силикатного кирпича, образованная тоберморитоподобными фазами волокнистой, пластинчатой и игольчатой морфологии.

Проведены кинетические исследования системы $CaO-SiO_2-H_2O$ с комплексной добавкой, рассчитана скорость реакции образования гидросиликатов кальция, установлена константа скорости реакции при различных температурах, энергия активации, величина которых указывает на диффузионное протекание процессов. Установлено, что процессы фазообразования в сырьевой смеси с комплексной добавкой завершаются при давлении 0,6 МПа и времени выдержки изделий в автоклаве 6 ч.

Разработанная технология силикатного кирпича позволяет уменьшить давление автоклавной обработки на 0,2 МПа, а время – на 2 ч с сохранением эксплуатационных характеристик, уменьшить расход извести в вяжущем на 50 %, а так же утилизировать отход производства мелющих тел и доменный отвальный шлак. Испытания полупромышленной партии кирпича показали, что силикатный кирпич получен силикатный кирпич с эксплуатационными характеристиками, соответствующими требованиям действующих нормативных документов.

Ключевые слова: силикатный кирпич, гидротермальная обработка, структурообразование, состав, свойства, комплексная добавка, отходы, энерго- и ресурсосберегающая технология.

Kiseleva S.A. Energy and resources saving Technology of the silicate brick. – The Manuscript.

The thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.23.05 – The building materials and products. – Ukrainian State Academy of Railway Transport, Kharkov, 2011.

The theoretical studies of the system $CaO - SiO_2 - H_2O$ preceded to obtaining the silicate brick with high physical-mechanical properties at low autoclave treatment temperature. Obtained data were the base creative crystal-chemistry concept of direction formation calcium hydrosilicates with close-packed structure. Given structure was obtained by introduction into lime-sand raw mixture the active mineral additives of industrial waste and electrolyte additives with ions which are isomorphic to calcium hydrosilicate crystal lattice. The mechanism of industrial waste high-dispersive additives and electrolyte additives influence on the silicate brick strength was determined. The ration composition of complex additive permitting to reduce the autoclaving pressure on 0,2 MPa as well autoclaving treatment time on 2 h with saving the brick performance is developed. Due to given additive lime expenditure is reduced on 50%, moreover the milling bodies production waste and blast-furnaces slag are utilized. The silicate brick produced by developed technology was tested under manufacture conditions. It is determined that performance of silicate brick corresponds to state standards: resistance strength – 20 MPa, freeze resistance – 25 cycles.

Key words: silica brick, hydrothermal treatment, structure formation, properties, complex additive, wastes, energy and resource of saving.