

666
К70

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

УДК 666.965.2:661.3

КОРШАКЕВИЧ АНДРЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ АВТОКЛАВНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТКОВО-КАРБОНАТНЫХ
ОТХОДОВ

05.17.11. – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1989

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте имени С.М.Кирова.

- | | |
|-----------------------|--|
| Научный руководитель | - доктор технических наук,
профессор Кузьменков М.И. |
| Официальные оппоненты | - доктор технических наук,
профессор Демидович Б.К.;
- кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Соколовский В.А. |
| Ведущая организация | - ЦО "Гомельстройматериалы". |

Защита состоится "20" декабря 1989 г. в 14 час.
на заседании специализированного совета К056.01.04 в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова по адресу: 220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ им. С.М.Кирова.

Отзывы и замечания в одном экземпляре, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13а, БТИ им. С.М.Кирова, Ученый Совет.

Автореферат разослан "20" ноября 1989 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
канд. техн. наук

Гайлевич С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

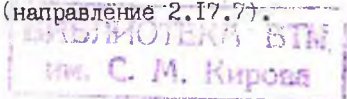
Актуальность работы. Расширение объемов жилищного строительства требует дальнейшего увеличения выпуска строительных материалов. При этом преимущественное развитие получают отрасли, обеспечивающие высокие технико-экономические показатели как в производстве, так и в строительстве. К числу таких материалов относятся строительные изделия автоклавного твердения. Только в СССР в текущей пятилетке будет введено в строй II цехов по производству ячеисто-бетонных блоков единичной мощностью 80 тыс.м³ в год.

Увеличение выпуска автоклавных строительных материалов связано как с расширением сырьевой базы этих производств (главным образом вяжущих), так и с интенсификацией процессов. Основным видом вяжущего для автоклавных изделий в настоящее время является кальциевая известь. Однако, сокращение запасов высококачественного карбонатного сырья ставит в ряд актуальных задачу исследования новых видов вяжущих на основе известняковых пород с примесями кварцевого песка, глинистых минералов, доломита, а также на основе различных промышленных отходов. Необходимость вовлечения отходов в процесс производства автоклавных материалов диктуется также необходимостью решения проблем защиты окружающей среды. Так на Гомельском заводе химического мела (ГЗХМ), находящегося в черте города, образуются карбонатные отходы, проблема утилизации которых в настоящее время не решена.

Получение вяжущих для производства автоклавных строительных изделий связано с термообработкой сырьевых смесей при температуре 900-1200°C. Расходы топлива на производство этих материалов достаточно высоки.

Одним из путей интенсификации процесса обжига карбонатного сырья является применение минерализаторов, в качестве которых могут также применяться различные отходы. Несмотря на значительное количество работ, посвященных этой теме, до настоящего времени не проводилось систематических исследований, которые позволяли бы вести научно-обоснованный выбор минерализатора.

Работа выполнена в соответствии с "Планом научных исследований по естественным и общественным наукам на 1981-1985 годы", утвержденным АН СССР 25.12.81 (направление 2.17.7).



Цель работы:

- получение вяжущих для производства автоклавных материалов на основе карбонатных отходов Гомельского завода химического мела;
- разработать способ интенсификации обжига карбонатного сырья с помощью минерализаторов;
- разработать технологические рекомендации по использованию полученных вяжущих в производстве силикатного кирпича и ячеистого бетона.

Научные результаты работы:

- разработан новый состав сырьевой смеси для получения извести, содержащий в качестве минерализатора хлорид Zn -элемента;
- показано, что интенсифицирующий эффект хлоридов на реакцию термической диссоциации $CaCO_3$ тем значительнее, чем выше температура обжига;
- определены кинетические параметры и предложена схема реакции термической диссоциации $CaCO_3$ в присутствии минерализаторов;
- установлено, что хлориды Zn -элементов способствуют замедлению реакции силикатообразования, однако интенсифицирующий эффект добавки на процесс термической диссоциации $CaCO_3$ перекрывает это отрицательное воздействие;
- показано, что проявление гидравлической активности $\gamma-C_2S$ в условиях автоклавной обработки в значительной степени зависит от присутствия в смеси $\beta-C_2S$, оксида кальция и кремнезема.

Практическая ценность работы состоит в разработке технологических режимов получения вяжущего для автоклавных строительных материалов на основе известково-карбонатных отходов производства химического мела.

Разработаны рекомендации по применению хлорид-содержащих отходов в качестве минерализаторов при получении известково-содержащих вяжущих.

Разработаны составы и технологические режимы получения автоклавных строительных материалов на основе известково-карбонатного отхода, а также вяжущих, полученных путем обжига в присутствии минерализаторов.

Апробация работы. Основные положения диссертации доло-

жены на Всесоюзном совещании "Пути использования вторичных ресурсов для производства строительных материалов" в Чимкенте в 1986 г., на научно-технических конференциях БТИ им. С.М.Кирова в 1983-89 гг., а также на кафедре химической технологии вяжущих материалов МХТИ им. Д.И.Менделеева в 1988 г.

На базе опытно-экспериментального предприятия Минского научно-исследовательского института строительных материалов проведены опытно-промышленные испытания составов сырьевых смесей для приготовления силикатного кирпича и ячеистого бетона с использованием известково-карбонатного отхода.

Публикации. Содержание работы изложено в пяти публикациях. По материалам работы получено авторское свидетельство.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментального материала, выводов, списка использованной литературы, включающего 107 наименований и приложений на 10 листах. Содержание диссертации изложено на страницах машинописного текста, иллюстрировано 15 рисунками и 16 таблицами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы посвящен состоянию и перспективам расширения сырьевой базы производства вяжущих автоклавного твердения, а также физико-химическим основам интенсификации процессов получения этого вида вяжущих.

Анализ литературных источников показал, что в настоящее время в производстве автоклавных строительных материалов применяется большое количество отходов, отличающихся разнообразием свойств. Хорошие результаты дает применение в качестве вяжущих отходов, содержащих в своем составе белит (нефелиновый и бокситовый шламы, шлаки и др.). Широкий интерес исследователей к вяжущим известково-белитового типа обусловлен, кроме того, возможностью его получения из некондиционного сырья и промышленных отходов. Автоклавная обработка является эффективным средством повышения гидравлической активности вяжущих. С ее помощью удается активизировать твердение материалов, практически инертных в нормальных условиях.

Вопросу влияния минерализаторов на процесс обжига различных вяжущих посвящено достаточно много работ. Исследованию механизма влияния добавок на процессы термической диссоциации и минералообразования посвящены работы Будникова П.П.,

Аномарева И.Ф., Сычева М.М., Тимашева В.В., Кузнецовой Т.В., Лутовиновой И.Г. и других. Однако количество систематических исследований этих процессов остается незначительным, хотя роль этих работ становится все более важной в связи с вовлечением в производство разрыхлителей отходов.

Наиболее сильное интенсифицирующее воздействие на процесс термической диссоциации углекислого кальция в интервале температур 1000-1200°C оказывают хлориды Zn-элементов IV группы периодической системы.

Обсуждены спорные теоретические представления о механизме разложения углекислого кальция и влияния минерализаторов на этот процесс.

На основании обзора литературных и патентных источников разработана рабочая гипотеза и сформулированы задачи исследования:

- благодаря наличию гидроксида кальция в составе известково-карбонатного отхода (характеристику отхода см. ниже) возможно получение обжигового вяжущего при более низких температурах за счет более раннего появления новой фазы;

- наличие гидроксида кальция может способствовать применению отхода в качестве вяжущего для автоклавных материалов без предварительной термической обработки. При этом термическая природа отхода такова, что на поверхности частиц углекислого кальция находятся пленки гидроксида кальция, благодаря чему он будет проявлять высокую активность при гидротермальном синтезе;

- недостаточность систематических исследований выдвинула задачу исследования влияния хлоридов катионов IV группы периодической системы элементов на термическую диссоциацию карбоната кальция. Установление зависимости интенсифицирующего эффекта от положения катиона добавки в периодической системе позволит вести научно-обоснованный выбор соединений с целью снижения времени обжига и получения легированных известковых вяжущих.

Исходные материалы. В работе использовались отходы ГЭХМ, представляющие собой негидратированную часть извести, остающуюся после получения известкового молока, а также отсев известняка фракции 2-3 мм. Известково-карбонатный отход (ИКО) состоит преимущественно из частиц размером 0,2-0,4 мм

и содержит в своем составе (в %) $CaCO_3$ - 64,1; $Ca(OH)_2$ - 27,6; $Mg(OH)_2$ - 1,5; CaO - 5,3 и 1,5% примесей в виде гидратированных глинистых минералов и кварцевого песка. Химический анализ известняка представлен (в %) CaO - 58,05; SiO_2 - 1,9%; MgO - 0,97; R_2O_3 - 0,08, п.п.п - остальное.

В качестве кремнеземистого компонента для получения вяжущего использовали кварцевый песок с содержанием 74,8% SiO_2 , глину с содержанием 58,4% SiO_2 и 10,5% Al_2O_3 и кремнегель - отход производства фтористых солей на Гомельском химзаводе. Состав кремнегеля представлен SiO_2 - 79,43%; Al_2O_3 - 4,2%, $Al(OH)_3$ - 0,81; H_2SiF_6 - 0,27; п.п.п. - 5,18%.

Для приготовления модельных смесей использовали углекислый кальций и диоксид кремния квалификации "ч" и "чда" соответственно. В качестве добавок - интенсификаторов использовали наиболее стабильные гидраты хлоридов меди (II), цинка, титана (III), хрома (III), марганца (II), железа (III), кобальта и никеля квалификации "хч". Для этих же целей применяли железо-хлоридные отходы Сумского ПО "Химпром" и медь-хлоридные отходы от травления плат в радиоэлектронике. Первые представляют собой жидкость коричневого цвета плотностью 1250 kg/m^3 и состоят из хлорида железа (III) в количестве 33,7%, хлорида железа (II) - 0,88%, соляной кислоты - 1,1%, остальное - вода. Медь-хлоридные отходы представляют собой раствор темно-синего цвета плотностью 1100 kg/m^3 и содержат $CuCl_2$ - 9,5%, NH_4OH - 41,35, NH_4Cl - 8,22, вода - остальное.

Методы исследований. Обжиг материалов производили методом термоудара при температурах 900-1200°C в силитовой печи. Исследование свойств продуктов обжига проводили по ГОСТ 22688-77. Анализ на содержание несвязанного и общего SiO_2 проводили по ГОСТ 5382-73.

Время и температуру гашения для малых проб материала определяли на специально разработанном для этой цели приборе, включающем термостат, перемешивающее устройство и термометр с ценой деления 0,1°C.

Комплекс физико-химических анализов включал в себя рентгено-фазовые, дериватографические и тензиметрические *

* Сзгоров А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. - М.: Химия, - 1970. - 205 с.

исследования. Для съемки рентгенограмм автоклавных изделий был разработан метод, позволяющий исключить рефлексы кварца.

Свойства силикатного кирпича изучались на образцах - цилиндрах диаметром и высотой 50 и 20 мм. Ячеисто-бетонные образцы готовили в формах - кубах со стороной 100 мм. Гидротермальную обработку проводили в лабораторном автоклаве под давлением 0,6-1,0 МПа.

Определение оптимального состава смеси для получения вяжущего. Для исследования готовили модельные смеси с гидравлическим модулем $m = 2,3,4$. Анализ спеков показал, что наибольшая степень связывания CaO достигается в составах $m = 4$. При обжиге в течение часа при $1200^{\circ}C$ степень связывания достигает 27,7%.

Исследования природных смесей показали, что степень связывания CaO в этом случае значительно выше. Наиболее высокой реакционной способностью среди карбонатных компонентов обладает известково-карбонатный отход, а наименьшей - известняк. Это объясняется наличием гидроксида кальция в составе отходов. Разлагаясь при температуре около $500^{\circ}C$ $Ca(OH)_2$ способствует более раннему появлению свободного CaO , который затем вступает в реакции силикатообразования.

Наиболее активным среди кремнеземистых компонентов является кремнегель, затем глина и кварцевый песок. Это связано с высокой дисперсностью глины и кремнегеля, а также наличием фторсодержащих примесей в последнем.

По критерию реакционной способности более предпочтительными являются смеси на основе известково-карбонатного отхода и кремнегеля. Однако, исходя из необходимости утилизации обоих видов отходов ГЗХМ предпочтение следует отдать смешанному карбонатному компоненту (известняк: ИКО =7:1).

Спеки на основе кварцевого песка и глины имели малопрочную структуру и легко измельчались. Спеки на основе кремнегеля измельчались труднее. Как было установлено с помощью рентгенофазового анализа низкая способность к силикатному распаду в составах на кремнегеле обусловлена стабилизацией γ - формы двухкальциевого силиката.

Интенсификация процесса обжига карбонатного сырья. Изучение влияния добавок хлоридов Zd -элементов на термическую диссоциацию углекислого кальция методом дифференциального

термического анализа показало, что на кривых ДТА и ДТГ в присутствии добавок появляется ряд дополнительных эффектов, идентифицировать которые не представляется возможным. Это позволило предположить образование промежуточных соединений между CaCO_3 и хлоридами.

При введении добавок от 0,1 до 0,3% по хлору минимум эндозффекта, соответствующего термической диссоциации CaCO_3 смещается в сторону более низких температур.

Поскольку на диаграмме ДТА координата температуры эквивалентна координате времени, то замедление процесса отразится на кривой смещением пика в сторону более высоких температур. При увеличении дозировки эта температура либо остается без изменений, либо резко увеличивается. Это явление связано не столько с изменением температуры диссоциации, сколько с кинетическими факторами. Немаловажную роль при этом играют свойства упомянутых новообразований, в частности, проницаемость для CO_2 и термическая устойчивость. Увеличение количества добавки приводит к увеличению поверхности соприкосновения фаз, что способствует более раннему завершению процесса слияния отдельных зон новообразований в сплошной покрывающий слой и замедлению реакции.

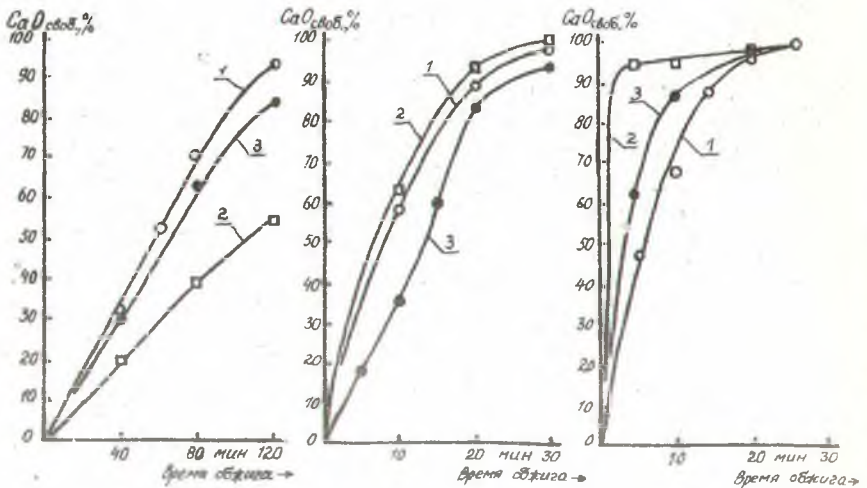
На основании анализа зависимостей температуры минимума эндотермического пика от количества добавки удалось установить некоторую взаимосвязь этих параметров с периодической системой. Так, сходные группы кривых образуют хлориды меди и цинка, титана, марганца и хрома, а также железа, кобальта и никеля. При этом хлориды меди и цинка обеспечивают наибольшее снижение температуры диссоциации (на $50-60^\circ\text{C}$), хлориды железа, кобальта и никеля - на $35-40^\circ\text{C}$ и еще меньше снижают температуру хлориды титана, хрома и марганца ($25-30^\circ\text{C}$).

Расчеты кинетических параметров показали, что разложение углекислого кальция ускоряется, причем наиболее значительно при повышенных температурах. Так, константа скорости разложения CaCO_3 в присутствии добавок при 700°C отличается от соответствующей величины для углекислого кальция без добавок незначительно (в среднем на 6,6%), а при 1000°C константа скорости увеличивается в 3,2-10,8 раза. Полученные данные легли в основу рекомендаций по обжигу извести в присутствии минерализаторов. В настоящее время считается, что в присутствии добавок - интенсификаторов снижается температура разложе-

ния углекислого кальция, а следовательно и температура обжига. Наши исследования показали, что в этом случае снижение температуры обжига дает меньший эффект, чем сокращение времени термообработки. Усиление интенсифицирующего действия добавок с повышением температуры связано, по-видимому с тем, что хлориды, образуя двойные соединения на поверхности частиц углекислого кальция, способствуют ускорению образования зародышей новой фазы (CaO).

Полученные данные подтверждаются результатами химического анализа спеков в зависимости от температуры и времени обжига. Как видно из рис. I после обжига при $800^{\circ}C$ содержание свободного оксида кальция в смесях с добавками хлоридов меньше, чем в контрольном образце. Увеличение температуры обжига (рис. Iб) приводит к изменению вида кривой, которая приобретает в этом случае характерную S-образную форму (кривая 3).

Зависимость содержания $CaO_{своб.}$ от времени обжига при различных температурах



а

б

в

Температура обжига: а - $800^{\circ}C$, б - $900^{\circ}C$, в - $1000^{\circ}C$
I - $CaCO_3$ без добавки, 2 - то же с добавкой $CrCl_3$, 3 - то же с добавкой $FeCl_3$

Рис. I.

При этом некоторые добавки способствуют получению известки с более высоким содержанием свободного оксида кальция (кривая 2) во всем временном интервале.

Обжиг при 1000°C (рис. Iв) позволяет в присутствии добавок получать известку значительно более высокой активности при меньшем времени обжига. Как видно из рис. Iв известку с одинаковым содержанием $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ можно получить в присутствии добавок при более коротком времени обжига (в среднем на 40%).

Наиболее эффективными интенсификаторами процесса термической диссоциации CaCO_3 являются хлориды меди, титана, марганца и хрома. Несколько меньшую активность проявляют хлориды никеля, железа, кобальта и цинка.

Закономерности, обнаруженные при исследовании модельных смесей послужили основанием для выбора наиболее эффективных минерализаторов среди имеющихся в настоящее время техногенных продуктов.

На основании результатов предыдущих исследований возникло предположение, что достаточно эффективными должны быть медь-хлоридные отходы, образующиеся при травлении плат в радиоэлектронике и железо-хлоридные отходы Сумского объединения "Химпром".

С целью подтверждения этих предположений были проведены опыты по получению известки из природных меловых пород (мел "Колядичи") с добавками указанных отходов в количестве от I до 7%.

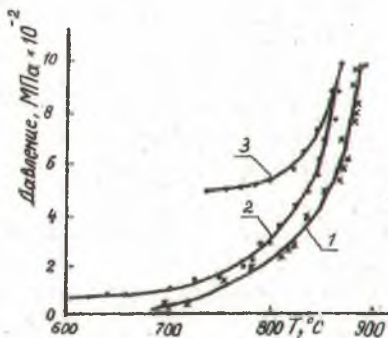
Дифференциальный термический анализ показал, что минимум эндотермического эффекта при увеличении количества добавки до 5% (для железо-хлоридных отходов) и до 3% для медь-хлоридных отходов снижается соответственно на 30 и 60°C . Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к повышению температуры. Это полностью соответствует данным, полученным на модельных смесях и объясняется также влиянием кинетических факторов. По данным термического анализа в качестве оптимальных были выбраны составы с содержанием 5% железо-хлоридных и 3% медь-хлоридных отходов.

Оптимальные составы подвергали обжигу с последующим определением содержания $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ в спеках. Результаты анализов показали, что при 800°C хлоридные отходы не позволяют получить известку с более высоким содержанием CaO . При увели-

чении температуры до 900 и 1000°C обе добавки проявляют интенсифицирующее действие, причем время обжига наиболее значительно (на 55%) снижается при введении медь-хлоридных отходов.

С целью подтверждения возможности образования соединений в системе хлорид-карбонат кальция (или хлорид-оксид кальция) сырьевая смесь на основе углекислого кальция ("хч") и хлорида железа (III) в количестве 0,3% по хлору была исследована методом тензиметрического анализа в интервале температур 200-900°C. Результаты опытов представлены на рис.2. Как видно из графика, температура разложения углекислого кальция в присутствии добавки снижается с 890 до 865°C. Наблюдается также повышение равновесного давления в интервале температур 250-300°C, что связано, по-видимому, с разложением гидроксида железа, образовавшегося во время приготовления смеси в суспензии за счет гидролиза хлорида.

Зависимость равновесного давления газов от температуры



1. Карбонат кальция без добавок.
2. То же с добавкой $FeCl_3$
3. При снижении температуры.

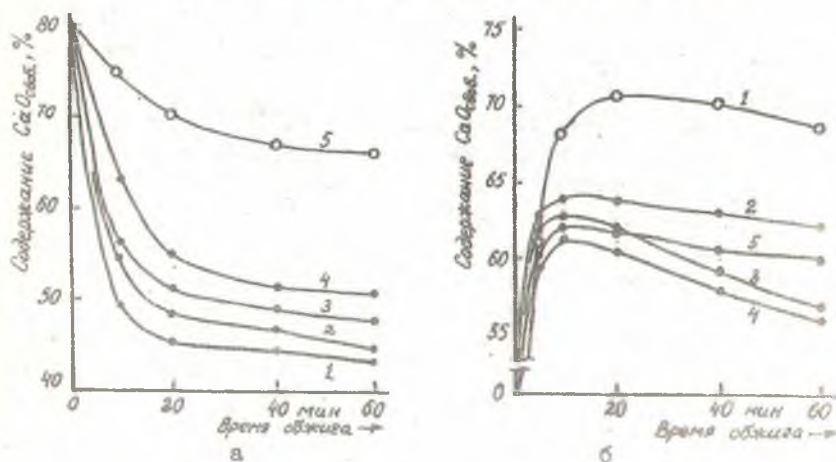
Рис. 2.

Как видно из рисунка (кривая 3) в присутствии добавки происходит значительное замедление обратной реакции. При снижении температуры в нуль-манометре заполненном углекислым кальцием без добавок равновесие устанавливалось в течение 10-12 часов, а в присутствии добавки этого не происходило даже через 15 суток. Указанное явление свидетельствует о наличии затруднений для протекания реакции карбонизации. Причиной этого, по-видимому является наличие на поверхности

частиц оксида кальция соединений, образовавшихся в результате взаимодействия хлорида (или продуктов его гидролиза) с CaO .

Исследование твердофазового взаимодействия в системе $CaCO_3-SiO_2$ в присутствии хлоридов 3d-элементов. Синтез двухкальциевого силиката из смеси карбонатного и кремнеземистого компонента протекает в две стадии: термическая диссоциация $CaCO_3$ и твердофазовая реакция между CaO и SiO_2 . В связи с этим исследования влияния добавок проводили на смесях $CaCO_3-SiO_2$ и $CaO-SiO_2$. Оксид кальция получали обжигом карбоната при $800^\circ C$ в течение 5 часов. Сырьевые смеси с гидравлическим модулем $m = 4$ готовили, обжигали при $1200^\circ C$ в течение 1 часа и анализировали аналогично вышеизложенному. В качестве интенсификаторов были выбраны соединения, показавшие наибольшую эффективность в процессе обжига карбоната кальция: хлориды меди, титана, марганца и хрома в количестве 0,3% по хлору. Результаты анализа спеков на содержание свободного CaO в зависимости от времени обжига представлены на рис.3.

Влияние хлоридов на содержание свободного CaO в спеках на основе оксида и карбоната кальция



а - смесь $CaO+SiO_2$,

б - смесь $CaCO_3+SiO_2$,

Вид добавки: 1). без добавки; 2). $CrCl_3$; 3). $MnCl_2$;

4). $TiCl_3$; 5). $CuCl_2$.

Рис. 3.

Как следует из графиков на рис.3 наличие в сырьевой смеси на основе CaO и SiO_2 добавок хлоридов приводит к повышению содержания $CaO_{своб.}$ в продуктах обжига. Это свидетельствует о замедлении реакции связывания CaO с SiO_2 . По-видимому, наличие новообразований на поверхности частиц препятствует этому процессу. Напротив, присутствие добавок в смеси карбоната кальция с кремнеземом приводит к снижению количества свободного CaO в спеках (рис.3б). Необходимо отметить, что в этом случае разложение $CaCO_3$ идет в присутствии добавок быстрее (восходящая часть кривых расположена левее контрольной) и заканчивается несколько раньше (максимум соответствует 10 минутам обжига вместо 20 мин у контрольного состава).

Обнаруженные закономерности можно объяснить тем, что интенсифицирующее действие хлоридов на термическую диссоциацию превалирует над замедлением реакции синтеза силикатов.

Наиболее активными в этом случае следует считать хлорид титана, а затем марганца, меди и хрома, хотя различия в этом случае невелики и составляет 6 масс.% содержания $CaO_{своб.}$

Таким образом, хлориды 3 α -элементов способствуют замедлению реакции связывания CaO с кремнеземом, однако сильный интенсифицирующий эффект при термической диссоциации $CaCO_3$ способствует более раннему появлению в реакционной смеси свободного оксида кальция и, в конечном итоге, к повышению содержания Ca_2S .

Исследование свойств продуктов обжига шихт с добавками хлоридов 3 α -элементов. Как показали исследования гидратационной активности, известь, полученная в присутствии добавок имеет время гашения в среднем в 4-6 раз больше по сравнению с контрольным составом, и температура гашения снижается незначительно. Это является еще одним косвенным подтверждением наличия слоя новообразований на поверхности частиц.

Гидратационная активность вяжущих известково-белитового типа определяли по стандартной методике на спеках, полученных из оптимальных смесей ($m = 4$) при 1200 $^{\circ}C$ в течение часа. Введение в состав сырьевой смеси оптимальных количества медь-хлоридных и железо-хлоридных отходов приводит к увеличению времени гидратации в среднем на 46,8% при незначительном снижении температуры гашения. Установлено, что в присутствии добавок вяжущее со средними сроками гидратации (по ГОСТ 129-79) можно получить лишь на основе кварцевого песка. Вяжущие, по-

лученные на основе глины и кремнегеля имеют время гашения свыше 25 минут. Более значительно замедляют процесс гашения медь-хлоридные отходы.

Гидравлическую активность вяжущих определяли на образцах-цилиндрах диаметром и высотой 2 см, приготовленных по общеизвестной методике и запаренных в автоклаве при 0,8 МПа в режиме 2+6+2 часа. Известково-белитовые вяжущие на основе ИКО и кварцевого песка позволяют получить изделия, имеющие прочность при сжатии от 5,9 до 14,4 МПа (в зависимости от вида кремнеземистого компонента). Образцы на вяжущих, полученных с применением глины и кремнегеля обладают пониженной прочностью. Это происходит вследствие низкой реакционной способности белитовой фазы вяжущего, которая обусловлена ее кристалло-химической стабилизацией при обжиге. Низкая активность вяжущих на основе известняка объясняется пониженным относительно свободного CaO количеством двухкальциевого силиката. Высокую прочность автоклавным материалам обеспечивает не столько наличие белита или свободного оксида кальция, сколько оптимальное соотношение между ними. Соотношение C_2S/CaO по нашим данным должно составлять 0,69-0,74 при активности вяжущего 51-55%. Показано, что присутствие γ -модификации C_2S не снижает прочность образцов, однако лишь при наличии в составе смеси оксида кальция, β - C_2S и кварцевого песка.

Использование в качестве вяжущего извести, обожженной с добавками хлоридов, обеспечивает повышение прочности автоклавных образцов на 60-70% по сравнению с контрольным составом. Наибольшей прочностью обладали образцы, полученные из извести легированной хлоридами меди и железа.

Исследования, проведенные на известково-белитовых вяжущих с использованием в качестве интенсификатора обжига медь-хлоридных и железо-хлоридных отходов показали, что введение добавок способствует увеличению прочности силикатных образцов на 20,2 и 26,5% соответственно. Это объясняется вовлечением в процесс твердения новообразований, которые, вероятно, проявляют как каталитические, так и вяжущие свойства.

Разработка принципиальной технологической схемы получения обжигового вяжущего. Исследованиями установлено, что оптимальной по совокупности показателей является сырьевая

смесь содержащая известково-карбонатный отход, известняк и кварцевый песок. Ввиду высокой начальной влажности сырья разработан "мокрый" способ получения известково-белитового вяжущего. Сырьевая смесь готовится из расчета на гидравлический модуль $m = 4$. При этом смесь будет содержать: ИКО - 10,7%, известняка - 74,6, кварцевого песка - 14,7%.

Исходные компоненты подвергаются совместному мокрому помолу до удельной поверхности не менее $200 \text{ м}^2/\text{кг}$ и затем корректировке. Обжиг при 1200°C производится во вращающейся печи. В качестве интенсификатора возможно применение железохлоридных отходов в количестве 3% шлама. Выбросы хлористого водорода составят 18 кг на 1 кг вяжущего. Это требует установки системы очистки, рассчитанной на абсорбцию $61 \text{ тыс. м}^3/\text{час}$ ходящих газов.

Полная утилизация отходов позволит получить 6,3 тыс. тонн вяжущего в год и приготовить из него на ПО "Гомельстройматериалы" дополнительно 10,5 млн. шт. усл. кирпича.

Экономический эффект от внедрения разработки составит ориентировочно **33** тыс. рублей.

Автоклавные изделия на основе известково-карбонатного отхода. Наличие в составе ИКО несвязанного CaO позволяет применять этот материал в качестве компонента вяжущего в производстве автоклавных материалов.

Установлено, что оптимальным следует считать введение в состав смеси от 10 до 22% отхода с эквивалентным (постоянная активность массы) сокращением количества извести (на 25-50%) и немолотого кварцевого песка (на 5-21%). Для получения ячеистого бетона рекомендуется введение до 16% извести, поскольку при более высоком содержании отхода на затвердевших массивах появляются трещины.

Увеличение прочности силикатных образцов в присутствии добавки связано с химической историей ИКО. На частицах остаточного карбоната кальция после растворения покрывающего его CaO остается пленка гидроксида. Кроме того, частицы будут иметь весьма дефектную поверхность, что в совокупности способствует вовлечению их в структурообразование не как инертного наполнителя, а как активной составляющей смеси. В этих условиях возможен также синтез смешанных солей типа оксо-карбонатов.

Как удалось установить, применение ИКО позволяет сократить время изотермического выдерживания изделий в автоклаве в среднем на 2 часа или снизить давление пара на 0,2 МПа. При этом прочность образцов остается на уровне контрольных.

Опытно-промышленные испытания проводили на опытно-экспериментальном предприятии Минского НИИСМА. Исходные материалы: ИКО, известь и кварцевый песок, размалывали отдельно в шаровых мельницах до удельной поверхности 4600, 3500, 2020 см²/г соответственно. Состав смеси (%): ИКО - 10, известь - 7, песок молотый - 10, песок немолотый - 73. Формование пустотелых утолщенных кирпичей проводили на прессе СМС - 152 под давлением 20 МПа. Сырцовая прочность - 0,41 МПа. Запаривание проводили в полупромышленном автоклаве по режиму 2+8+2 при давлении 0,8 МПа. Прочность готовых изделий составила 19,2 МПа против 14,2 МПа у контрольного состава, водопоглощение - 12,6%, морозостойчивость - не ниже 35 циклов.

Ячеисто-бетонные изделия готовили по литейной технологии согласно инструкции СН 277-80. Состав смеси (%): ИКО - 16, известь - 13, цемент - 18, песок молотый - 53. Готовые изделия имели объемную массу 630 кг/м³ и прочность при сжатии 3.61 МПа. Морозостойкость - 25 циклов, коэффициент конструктивного качества 90,95. Таким образом бетон соответствовал марке 25 по ГОСТ 25485-82.

ВЫВОДЫ

1. На основе известково-карбонатных отходов и кварцевого песка получено вяжущее известково-белитового типа. Наилучшими строительно-техническими свойствами обладает вяжущее, содержащее 30-35 Ca_2S и 51-55% свободного CaO .

2. Установлено, что наибольший ускоряющий эффект при термической диссоциации $CaCO_3$ проявляют хлориды меди (II), марганца (II), хрома (III) и титана (III). Оптимальное количество добавки составляет 0,42-0,57 масс.% безводной соли. Добавки способствуют ускорению реакции диссоциации в начальный период обжига. Предложена схема процесса термической диссоциации $CaCO_3$ в присутствии хлоридов 3 α -элементов.

3. Установлено, что добавки хлоридов отрицательно влияют на реакцию между CaO и SiO_2 , однако этот эффект перекрывается интенсифицирующим воздействием хлоридов на реакцию разложения $CaCO_3$.

4. Легированные известково-белитовые вяжущие обладают замедленной скоростью гидратации. Силикатные образцы на основе этих вяжущих имеют прочность в среднем на 36% более высокую, чем контрольные.

5. Введение известково-карбонатного отхода в смеси для получения автоклавных материалов в количестве 10-16% позволяет повысить прочность изделий в 1,4-1,6 раза. При этом на 30% снижается расход извести и сокращается время изотермической выдержки в автоклаве на 2 часа.

6. Разработанные составы автоклавных материалов прошли опытно-промышленные испытания и могут быть рекомендованы к внедрению на предприятиях отрасли. Ожидаемый экономический эффект составляет 22 тыс. рублей.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Коршакевич А.А., Яглов В.Н., Виливецкий В.Г. Минерализующее действие хлорида кальция при обжиге известняковых материалов// Рук. деп. во ВНИИЭСМе, № 1232, 1984.- 6 с.

2. Коршакевич А.А., Яглов В.Н., Сергеева С.П. Изучение минерализующего действия хлорида железа (III) при обжиге карбонатов// Рук. деп. во ВНИИЭСМе, № 1323, 1986, 14 с.

3. Коршакевич А.А., Куницкая Т.С., Кузьменков М.И. Получение известково-силикатного вяжущего из карбонатных отходов и кремнегеля// В кн. "Пути использ. втор. ресурсов для пр-ва строит. мат-лов".- Тез. докл. Всес. совещ. Т.2, Чимкент, 1986, 862 с.

4. Коршакевич А.А., Кузьменков М.И., Виливецкий В.Т. интенсификация термического разложения мела железо-хлоридными отходами промышленности// там же, 785 с.

5. А.С. № 1375597 (СССР). Сырьевая смесь для получения извести/ Яглов В.Н., Коршакевич А.А., Ладوشкина Т.С. Заявл. 23.08.85, опубл. 23.02.88, Бюл. № 7.

Коршакевич Андрей Алексеевич

ПОЛУЧЕНИЕ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ АВТОКЛАВНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТКОВО-КАРБОНАТНЫХ
ОТХОДОВ

Подписано в печать 14.11.89. АТ 10494. Формат 60x84¹/16

Печать офсетная. Усл. печ. л. 1, 17. Усл. кр.-отт. 1, 17. Уч. изд. л. 1.

Тираж 100 экз. Заказ 483. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический
инст. т. ут им. С. М. Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на роталпринте Белорусского ордена Трудового Красного
Знамени технологического института им. С. М. Кирова.

220630. Минск, Свердлова, 13.