

© Я.О. Ляшок¹, С.В. Подкопаєв¹, О.І. Повзун¹, С.О. Вірич¹, В.В. Калиниченко¹
¹Донецький національний технічний університет, Луцьк, Україна

ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ СИЛІКАТНОГО ПРЕСОВАНОГО МАТЕРІАЛУ З ВИКОРИСТАННЯМ МІКРОПОРИСТОЇ КРЕМНЕЗЕМНОЇ СИРОВИНИ

© Ya. Liashok¹, S. Podkopyayev¹, O. Povzun¹, S. Virych¹, V. Kalynychenko¹
¹Donetsk National Technical University, Lutsk, Ukraine

ENERGY-SAVING TECHNOLOGY OF SILICATE PRESSED MATERIAL WITH USE OF MICRO-POROUS SILICA-EARTH RAW MATERIALS

Мета. Дослідження можливості виробництва силікатного матеріалу, який твердне за знижених параметрів автоклавної обробки, за рахунок введення до сировинної суміші природного цеоліту.

Методика. Для розв'язання задач, які поставлено в роботі, вжито таких методів, як: узагальнення та аналіз теоретичних і експериментальних даних вітчизняних та зарубіжних авторів; аналітичні дослідження сировинних матеріалів (хімічні, механічні і фізико-механічні методи); лабораторний експеримент з використанням фізико-механічних випробувань. Дослідження властивостей сировинних матеріалів проводили за стандартизованими методиками.

Результати. Доведено, що ефективним компонентом силікатних пресованих матеріалів для зниження витрати теплової енергії під час їх автоклавування є природний цеоліт. Встановлено, що за низького вмісту цеоліту міцність на стиск вапняно-цеолітового каменю практично не відрізняється від міцності вапняно-піщаного каменю. Проведено дослідження впливу режиму автоклавної обробки на міцність силікатного пресованого бетону, який виготовлено на вапняно-цеолітовому в'язучому. Експериментально підтверджено, що відносна міцність пресованого силікатного матеріалу на вапняно-цеолітовому в'язучому (порівняно з аналогічним пресованим силікатним матеріалом на вапняно-піщаному в'язучому) в меншій мірі залежить від тиску водяної пари під час автоклавування.

Наукова новизна. Встановлено залежності межі міцності на стиск зразків-балочок з вапняно-цеолітового в'язучого за різних масових співвідношень вапно: кремнеземистий компонент, а також залежності межі міцності на стиск силікатних пресованих матеріалів на вапняно-цеолітовому в'язучому від тиску водяної пари під час автоклавної обробки.

Практична значимість. Результати досліджень можуть бути вжиті на підприємствах промисловості будівельних матеріалів при виробництві силікатної цегли. Заміна природного кварцового піску природним цеолітом знижує собівартість виготовлення вапняно-цеолітового в'язучого, а зменшення тиску водяної пари під час автоклавування силікатного пресованого матеріалу на вапняно-цеолітовому в'язучому скорочує витрату високовартісного природного газу.

Ключові слова: енергозбереження, силікатний пресований матеріал, природний цеоліт, автоклавування.

Вступ. Основним паливом в Україні є природний газ: його частка в структурі споживання становить близько 40%. Україна імпортує близько 70%

природного газу обсягів власного споживання і посідає VI місце серед найбільших імпортерів газу. Понад 55% всіх енергоносіїв, що споживаються в Україні, – імпортуються. У ХХІ столітті розв'язати проблему підвищення ефективного використання енергетичних ресурсів можливо виключно шляхом запровадження новітніх енергоефективних технологій та обладнання, які відповідали б потребам та вимогам сьогодення [1].

У зв'язку з постійним підвищенням цін на паливно-енергетичні ресурси розроблення енергозберігаючих технологій силікатних матеріалів є актуальним завданням. Найбільш енергоємним технологічним переділом виробництва силікатного пресованого матеріалу є автоклавна обробка, яка потребує 65% загальних витрат теплоенергії. На вироблення, наприклад, силікатної цегли витрачається близько 12,5 % загального обсягу спожитого в Україні енергоємного складового компонента силікатного матеріалу – вапна; питомі витрати на 1 тис. шт. умовної цегли становлять: пари – 670 кг, електроенергії – 36 кВт год, піску – 2,3 м³, вапна – 440 кг, води – 0,75 м³. Для вироблення 1 кг пари слід витратити 540 ккал тепла, але до цього слід додати 100 ккал на нагрівання води до 100 °С [2]. Впродовж повного циклу роботи автоклава споживається 9,9 т водяної пари [3]. Під час автоклавування втрати теплоти в атмосферу з автоклава через акумуляцію тепла його вільним об'ємом та будівельним матеріалом дорівнюють 45 % [2].

Загальноприйнятими технологічними параметрами автоклавування силікатних виробів є: тиск водяної пари – від 0,8 МПа до 1,2 МПа [4] (або 0,8-1,5 МПа [3]); термін витримування виробів під тиском – від 8 год. до 12 год. [4]. Зниження тиску пари призводить до недобору міцності вапняно-піщаними виробами навіть за подовження часу автоклавної обробки. Технологічний цикл виробництва силікатної цегли триває від 12 до 18 годин [3] (або 15-18 годин [5]). Саме на стадії гідротермальної обробки будівельних матеріалів найгостріше постає проблема енергозбереження.

Основна частина. Сировинні матеріали випробували за стандартизованими методиками:

– негашене кальцієве вапно – за ДСТУ Б В.2.7-90:2011 Вапно будівельне. Технічні умови;

– пісок – за ДСТУ Б В.2.7-232:2010 Будівельні матеріали. Пісок для будівельних робіт;

– цеоліт – за ДСТУ Б В.2.7-264:2011 Заповнювачі пористі неорганічні для будівельних робіт. Методи випробувань визначали гідравлічну активність цеоліту за кількістю вапна, поглинутого з розчину.

Туфовий цеолітовий пісок одержували шляхом дроблення цеоліту до зерен розміром менші за 5 мм.

В'яжуче (вапняно-цеолітове, вапняно-піщане) готували спільним помелом компонентів у лабораторному кульовому млині.

Сировинні суміші готували шляхом змішування сухих компонентів, зволоження суміші та повторного її перемішування. Перед пресуванням суміш витримували в закритих посудинах до повного гашення вапна.

Зразки-циліндри висотою і діаметром 5 см пресували на гідравлічному пресі. Межу міцності при стиску сирцю визначали безпосередньо після пресування. Автоклавну обробку зразків проводили за відповідними режимами та тисками водяної пари. Після автоклавування зразки висувували до постійної маси за температури 100 ± 5 °С.

Фізико-механічні властивості силікатних пресованих зразків визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-80:2008 Будівельні матеріали. Цегла та камені силікатні. Технічні умови, ДСТУ Б В.2.7-42-97 Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів, ДСТУ Б В.2.7-248:2011 Матеріали стінові. Методи визначення межі міцності при стиску і згині.

Як матеріали для досліджень прийнято:

- негашене (грудкове) вапно (виробник ТОВ «Завод Харківські будматеріали»);
- кварцовий пісок Красногорівського родовища (Донецька область);
- цеолітовий туф (Сокирницьке родовище, Закарпатська область);
- вода відповідала вимогам ДСТУ Б В.2.7-273:2011 Вода для бетонів і розчинів. Технічні умови.

Властивості вапна наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники якості вапна

Назва показника	Значення показника
Активні оксиди CaO + MgO, %	75
Тривалість гашення, хв	6
Температура гашення, °С	72
Вміст непогашених зерен, %	6

Відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-90:2011 повітряне вапно відноситься до виду швидкого гашення (оскільки тривалість гашення < 8 хвилин, індекс А), за вмістом активних оксидів CaO + MgO вапно відноситься до третього сорту (сумарний вміст оксидів $70\% < CaO + MgO < 80\%$). За вмістом непогашених зерен (Н.З.) випробуване вапно можна було б віднести до першого сорту (Н.З. = $6\% < 7\%$), але, враховуючи те, що за вмістом активних оксидів CaO + MgO вапно відноситься до третього (нижчого) сорту, то остаточно досліджуване вапно слід віднести до третього сорту.

Красногорівське родовище представлене товщею кварцових пісків полтавської світи неогену потужністю 2,4–16,3 м (середня 8,1 м), потужність покривних товщ 8,1 м. Хімічний склад пісків (% за масою): SiO₂ – 95,0–99,8; Al₂O₃ – 0,2–4,18; Fe₂O₃ – 0,05–0,4; MgO – 0,5–0,38; CaO – 0,8; Na₂O+K₂O – 0,08–1,99; SO₃ – 0,05–0,1 [6].

За мінералогічним складом пісок є кварцовим (середнє значення вмісту оксиду кремнію дорівнює 97,4 %). Вміст пиловидних і глинистих часток становить 1,2 %; насипна густина піску – 1565 кг/м³. За наявністю органічних домішок пісок Красногорівського родовища «може бути використано для бетонів і розчинів, оскільки рідина над пробою піску забарвлена значно слабше еталонного розчину» (відповідно до ДСТУ Б В.2.7-232:2010). Досліджуваний кварцовий пісок є дуже дрібний, модуль крупності піску $M_k = 1,47$ (табл. 2).

Таблиця 2

Зерновий склад піску Красногорівського родовища

Найменування залишку	Залишки, % за масою, на ситах					Прохід крізь сито з сіткою № 0,16, % за масою
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частковий	0,4	0,4	5,4	44	39	-10,8
Повний	0,4	0,8	6,2	50,2	89,2	-

В роботі як прискорювач тверднення силікатного пресованого матеріалу вжито цеоліт Сокирницького родовища (Закарпатська область).

Цеоліти – це водні алюмосилікати лужних і лужноземельних металів зі специфічною структурою (рис. 1).



Рис. 1. Природний цеоліт Сокирницького родовища (фракція 2,5–5,0 мм)

В їх жорсткому алюмоокисневому каркасі кристалічних ґрат є порожнини, які сполучені відкритими каналами. Особливості кристалічної структури обумовлюють корисні властивості цеолітів: каталітичні, адсорбційні, катіонообмінні, молекулярно-ситові тощо.

Зазвичай вміст цеоліту в гірських породах становить 60-90%. Найпоширенішими мінералами групи цеолітів у туфогенних масивах є клиноптилоліт (вміст якого в породі становить близько 70%), морденіт, анальцим. Цеолітові туфи містять також кварц, кристоболіт, глинисті мінерали.

В Україні Державним балансом враховано запаси трьох родовищ (в тому числі одного комплексного) у Закарпатській області – Сокирницьке, Сокирницьке (Саригич) та Зеленокам'яне із сумарними запасами понад 125 млн т.

Загальні запаси цеолітових порід (включаючи забалансові) в Закарпатті становлять 330,8 млн т. У 2020 році трьома підприємствами (ВАТ “Закарпатнерудпром”, ДП “Сокирницький цеолітовий завод” та ДП “Закарпатський цеолітовий завод”) видобуто всього 334 тис. т сировини [7].

Найбільший вміст у цеоліті Сокирницького родовища становлять кремнезем (69,5%) і лужні оксиди (4,5%). В різних місцях гірського масиву цеолітів вміст лужних оксидів коливається від 2,3% до 7,1%, що значно вище, ніж у традиційних кремнеземистих природних пуцоланах (опоці, трепелі). Внаслідок цього реакція взаємодії цеолітового туфу з вапном супроводжується виділенням луку, який повинен пришвидшувати синтез цементуючої речовини. Відкрита структура кристалічних ґрат цеоліту також сприяє твердненню в’язучої композиції.

Гірська порода цеоліт Сокирницького родовища має однотонне голубе забарвлення і містить близько 80% мінералу клиноптилоліту.

Хімічний (елементний) склад клиноптилоліту такий: O – 49,969±0,179%; Al – 7,619 ± 0,109%; Si – 36,250 ± 0,145%; K – 3,431 ± 0,016%; Ca – 1,439 ± 0,007%; Ti – 0,124 ± 0,009%; Fe – 1,102 ± 0,008%; Si/Al = 4,8. Хімічний склад сокирницького клиноптилоліту описується формулою $1,4(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot (\text{Ca,Mg})\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{SiO}_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ [8].

Хімічний (оксидний) склад цеолітового туфу такий (% за масою): SiO₂ – 69,5; Al₂O₃ – 12,1; Fe₂O₃ – 1,8; MgO – 1,2; CaO – 2,1; Na₂O – 2,3; K₂O – 2,2; SO₃ – 0,1.

Природний цеоліт описується формулою $M_x/n[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y]W\text{H}_2\text{O}$ [9].

Досліджуваний цеолітовий пісок є дрібним, модуль крупності цеолітового піску $M_k = 1,64$ (табл. 3).

Таблиця 3

Зерновий склад цеолітового піску Сокирницького родовища

Найменування залишку	Залишки, % за масою, на ситах					Прохід крізь сито з сіткою № 0,16, % за масою
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частковий	13,5	17,2	5,0	5,8	2,8	—55,7
Повний	13,5	30,7	35,7	41,5	44,3	—

Основні фізико-механічні властивості цеолітового туфу Сокирницького родовища наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості цеолітового туфу Сокирницького родовища

Назва показника	Значення показника
Істинна густина гірської породи, кг/м ³	2560
Середня густина гірської породи, кг/м ³	1820
Насипна густина цеолітового піску, кг/м ³	890
Порожнистість, % за об’ємом	28
Водопоглинання, % за масою	11
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,56

Гідравлічна активність природного цеоліту, яку визначену за ДСТУ Б В.2.7-264:2011 методом поглинання вапна з розчину, становить 93 мг/г. Межа міцності при стиску (за якою оцінювали реакційну здатність цеолітового туфу) пропарених зразків-балочок, сформованих на вапняно-цеолітовому тісті, дорівнювала 8,1 МПа.

Одержані результати досліджень свідчать про високу активність взаємодії досліджуваного природного цеоліту з кальцієвим вапном як за нормальних умов, так і за термовологісної обробки. Тому цеолітовий туф Сокирницького родовища можна застосовувати як прискорювач тверднення силікатних композицій, а також для приготування вапняно-цеолітового в'язучого у складі силікатного пресованого матеріалу (при автоклавуванні).

Відповідно до ДСТУ Б В.2.7-187:2009 Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск «для приготування розчину зважували (1500±5) г кварцового піску, (500±1) г в'язучого і (195±1) г води». Досліджували вапняно-цеолітове в'язуче у порівнянні з вапняно-піщаним в'язучим (масові співвідношення вапно : кремнеземистий компонент становили 1,0:0,5; 1,0:1,0; 1,0:1,5; 1,0:2,0). Зразки-балочки розміром 40x40x160 мм піддавали автоклавній обробці згідно із загальноприйнятим режимом, години: 2,0+8,0+2,0 (підняття температури + ізотермічне витримування + охолодження). Тиск водяної пари в автоклаві дорівнював мінімальному стандартизованому значенню – 0,8 МПа.

Як видно з рис. 2, за співвідношення вапна до кремнеземистого компонента від 1:0,5 до 1:1,5 величини межі міцності на стиск зразків-балочок на вапняно-цеолітовому і вапняно-піщаному в'язучому близькі одне до одного, оскільки при такому вмісті природного цеоліту в суміші кальцієве вапно є незв'язаним. А за підвищення вмісту цеолітового туфу в суміші до відповідного співвідношення 1,0:2,0 міцність на стиск зразків-балочок, виготовлених з вапняно-цеолітового в'язучого, в 1,79 разу нижче за такі з вапняно-піщаного в'язучого. Це можна пояснити тим, що гідроалюмінати кальцію, які утворилися у цеолітовій в'язучій композиції, слабкіші за гідроалюмінати кальцію.

Досліджено вплив тиску водяної пари в автоклаві (при тисках менше мінімального загальноприйнятого значення 0,8 МПа, а саме від 0,8 МПа до 0,2 МПа) на міцність на стиск силікатного пресованого матеріалу, одержаного з вапняно-цеолітового в'язучого (рис. 2). Активність цеолітової суміші, яку визначено за ДСТУ Б В.2.7-90:2011, становить 8,0% оксидів CaO + MgO.

Режим автоклавування силікатного пресованого матеріалу прийнято такий самий, що і для зразків-балочок на вапняно-піщаному та вапняно-цеолітовому в'язучому (рис. 2), тобто 2,0+8,0+2,0 (години) (підняття температури + ізотермічне витримування + охолодження). За низьких тисків водяної пари час ізотермічного витримування зразків в автоклаві не збільшували.

На всьому діапазоні тисків водяної пари (від 0,2 МПа до 0,8 МПа) міцність на стиск силікатного пресованого матеріалу на вапняно-цеолітовому в'язучому (крива 2 на рис. 3) підвищується несуттєво (від 12,7 МПа до 17,8 МПа відповідно). А міцність на стиск силікатного пресованого матеріалу на вапняно-піщаному в'язучому (крива 1 на рис. 3) значно зростає від 7,3 МПа до 24,7 МПа відповідно). Таке явище залежить від хіміко-мінералогічного складу цеолітового туфу та його пористої структури.

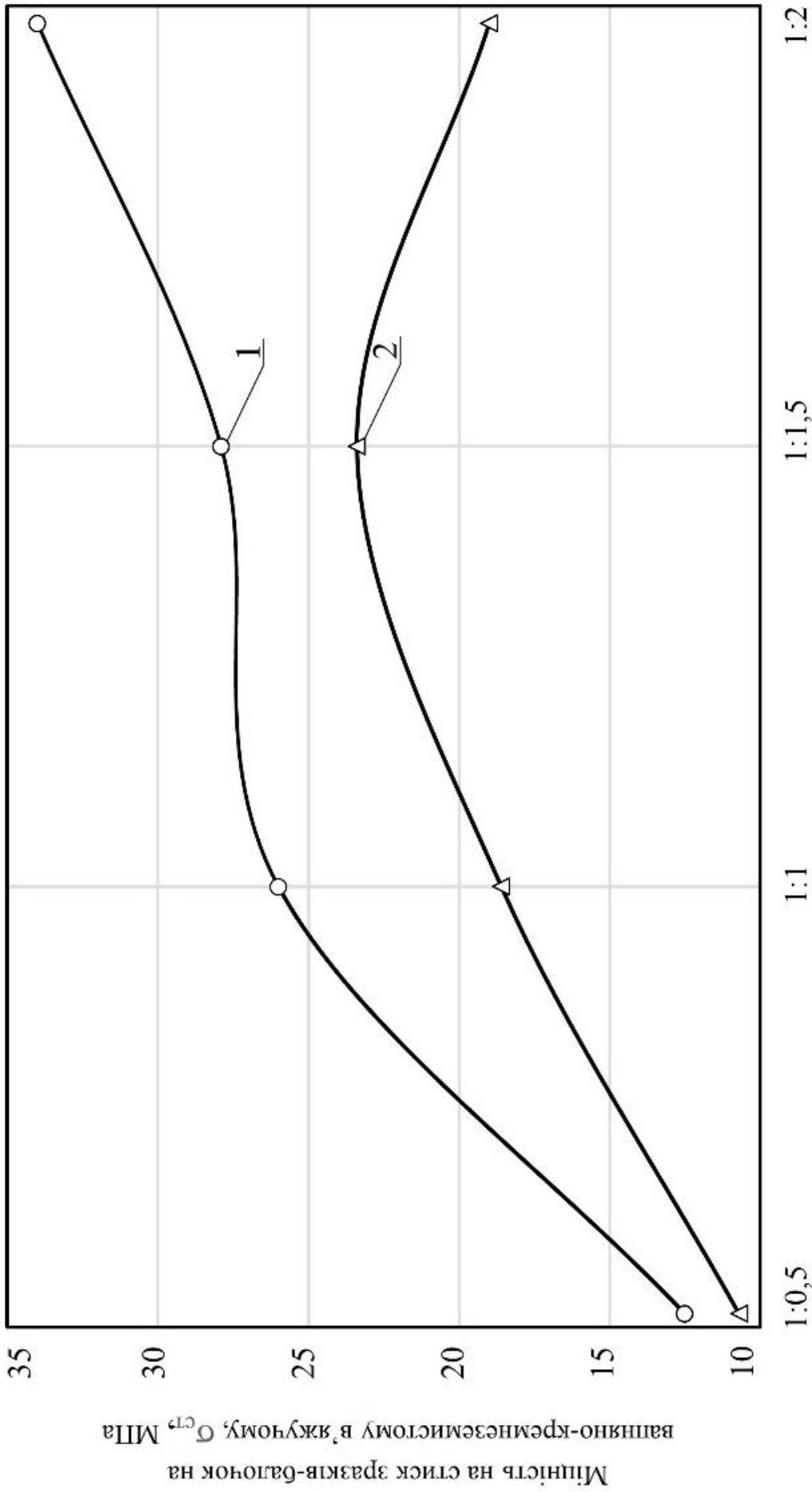


Рис. 2. Залежність міцності на стиск ($\sigma_{ст}$, МПа) зразків-балочок на вапняно-піщаному (1) і вапняно-цеолітовому (2) в'язучому від співвідношення вапно:кремнеземистий компонент



Рис. 3. Залежність міцності на стиск силікатного пресованого матеріалу ($\sigma_{ст}$, МПа) на вапняно-піщаному (1) і вапняно-цеолітовому (2) в'язучому від тиску водяної пари (P_w , МПа)

За знижених тисків водяної пари (від 0,2 МПа до 0,6 МПа) величини міцностей на стиск силікатного пресованого матеріалу на вапняно-цеолітовому в'язучому вищі за такі на вапняно-піщаному в'язучому на 5,4 МПа до 2,5 МПа відповідно (див. рис. 3). Отже, якщо у в'язучому замінити кварцовий пісок на природний цеоліт, то час автоклавування скоротиться.

Оксид алюмінію при взаємодії з вапном навіть за кімнатної температури, виходячи з тривимірних ґрат цеолітового туфу, утворює гідросилікати кальцію. Внаслідок хімічної реакції при розкладанні природного цеоліту до реакційного середовища надходять кремнекисневі радикальні групи, а також лужні сполуки. Під час взаємодії кальцієвого вапна з активними групами відбувається утворення гідросилікатів кальцію, а луки сприяють швидшому такому утворенню.

У дистильованій воді за температури 22 °С загальна розчинність та кислотного залишку $[\text{SiO}_4]^{-4}$ цеолітового туфу суттєво вищі за такі показники для кварцового піску, а саме: 70,0% проти 14,8% та 24,5% проти 12,9 % відповідно.

Висновки. Шляхом заміни у вапняно-кремнеземистому в'язучому кварцового піску цеолітовим туфом можна підвищити його межу міцності на стиск при автоклавній обробці за знижених тисків водяної пари (від 0,2 МПа до 0,6 МПа), а також скоротити час автоклавування при виробництві силікатних пресованих матеріалів з однаковою міцністю на стиск.

Перелік посилань

1. Денисюк, С.П. (2013) Формування політики підвищення енергетичної ефективності – сучасні виклики та європейські орієнтири. *Енергетика, економіка, технології, екологія*, 2, 7–23. <https://ela.kpi.ua/items/d209cfab-b042-48c0-be2f-1c7c1c27c7de>
2. Радченко, М.І., & Макарова, О.В. (2015). Стан проблеми енергозбереження в будівельній промисловості. *Наукові праці Чорноморського державного університету імені Петра Могили комплексу «Києво-Могилянська академія»*, 261(249), 10–13.
3. Шабанова, Г.М., & Кисельова, Н.А. (2016). Підвищення ефективності у технології автоклавних силікатних матеріалів. *Науковий вісник будівництва*, 86(4), 176–181. <http://lib.kart.edu.ua/bitstream/123456789/13125/1/Шабанова.pdf>
4. Ворожбіян, М.І., Шабанова, Г.М., & Кисельова, С.О. (2013). Дослідження впливу кремнеземмісного шламу на фізико-механічні властивості силікатних виробів. *Збірник наукових праць Української державної залізничного транспорту*, 136, 393–394. https://kart.edu.ua/wp-content/uploads/2020/06/tht_136.pdf
5. Кострикін, О.В., & Кисельова, С.О. (2018). Можливість утилізації твердих промислових відходів та енергозбереження при виробництві силікатної цегли. *Актуальні питання енергозбереження як вимога безпеки життєдіяльності: збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції Київ, Основа*, 215–220. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/40399>
6. Михайлов, В.А., Виноградов, Г.Ф., Курило, М.В., Михайлова, Л.С., Шунько, В.В., Шевченко, В.І., Грінченко, О.В., Гелета, О.Л., & Щербак, Д.М. (2007). *Неметалічні корисні копалини України: підручник*. ВЦ «Київський університет». http://www.geol.univ.kiev.ua/lib/RKK_nemetalichni_kk.pdf
7. Сивий, М.Я. (2022) Ресурсна база адсорбційної сировини (цеолітів) в Україні. *Професор Юрій Полянський: від плакорів Поділля до засніжених Альп: матеріали Всеукраїнського онлайн-семінару, приуроченого 130-річчю з дня народження географа, геолога, археолога Полянського Юрія Івановича, Тернопіль, Вектор*, 101–108. <http://dspace.tnpu.edu.ua/handle/123456789/26311>

8. Мільович, С.С., Гомонай, В.І., Ковальчікова, А., Шепя, І., Молчанова, Ж., Барчій, І.Є., Павлюк, В.В., & Стерчо, І.П. (2019). Хімічний склад і кристалічна структура природного клінопілоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм. *Науковий вісник Ужгородського університету*, 2(42), 73–60.
9. Білецький, В.С. (2013). *Мала гірнича енциклопедія: у 3 т, Т. 3: С – Я*. Донецьк: Східний видавничий дім. <https://ea.donntu.edu.ua/handle/123456789/34512>

ABSTRACT

Purpose. Research on the possibility of producing a silicate material that hardens under reduced parameters of autoclave processing, due to the introduction of natural zeolite into the raw material mixture.

The methods. To solve the problems set in the work, following methods were used: generalization and analysis of theoretical and experimental data of domestic and foreign authors; analytical studies of raw materials (chemical, mechanical and physical-mechanical methods); laboratory experiment using physical and mechanical tests. The study of the properties of raw materials was carried out according to standardized methods.

Findings. It has been proven that natural zeolite is an effective component of silicate pressed materials for reducing heat energy consumption during their autoclaving.

It was established that with a low zeolite content, the compressive strength of lime-zeolite stone practically does not differ from the strength of limestone-sandstone. A study of the influence of the autoclave treatment regime on the strength of silicate pressed concrete, which was made using a lime-zeolite binder, was carried out. It has been experimentally confirmed that the strength-to-strength ratio of pressed silicate material on a lime-zeolite binder (compared to a similar pressed silicate material on a lime-sand binder) depends to a lesser extent on the water vapor pressure during autoclaving.

The originality. The dependences of the compressive strength limit of samples-beams made of lime-zeolite binder at different mass ratios of lime:siliceous component, as well as the dependence of the compressive strength limit of silicate pressed materials on a lime-zeolite binder on water vapor pressure during autoclave processing.

Practical implementation. The results of the research can be used at enterprises of the building materials industry in the production of silicate bricks. Replacing natural quartz sand with natural zeolite reduces the production cost of lime-zeolite binder, and the reduction of water vapor pressure during autoclaving of silicate pressed material on lime-zeolite binder reduces the consumption of high-value natural gas.

Keywords: *energy saving, silicate pressed material, natural zeolite, autoclaving.*