

НОВИ ТЕХНОЛОГИИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА СТРОИТЕЛНИ ТУХЛИ И БЛОКОВЕ БЕЗ ИЗПИЧАНЕ

Резюме В първите три части на тази книга са разгледани няколко основни методи за производство на тухли и блокове, които не се подлагат на високотемпературно изпичане. През последните години интересът към производството на такива строителни изделия нараства заради простотата на производствените операции и добрите им икономически и екологични характеристики.

В последната, четвърта част, са представени и собствени изследвания по разработване на физикохимичните и технологични основи на метод и състав за получаване на строителни тухли и блокове без изпичане на база глина и химични добавки, проверени при полупилотни изпитания. В изследването и в анализа на резултатите са поставени акценти и върху химичните проблеми при процесите, тъй като те са в основата на получаването на продукт с добри физикохимични и физикомеханични свойства.

I. Основни насоки за производство на строителни изделия без изпичане (тухли, блокове и други) с висока енергийна и екологична ефективност

Една от разновидностите, разпространени по-рано, а днес с ограничено приложение, са тухли само от глина. Тези строителни изделия имат ниска якост и ниска устойчивост във влажна среда, поради което могат да се използват основно за изграждане на вътрешни преградни стени.

Напоследък се произвеждат сглобяеми пресовани глинени блокове (Interlocking Compressed Soil Blocks – ICSB) с подобрени конструктивни качества и повишена устойчивост. За повишаване на якостта и влагоустойчивостта на блоковете ICSB към глината се добавят пепел от ТЕЦ и смялна гранулирана металургична шлака [СГДШ]. Традиционно обаче този вид тухли и блокове се стабилизират с добавяне на 5 до 15 % цемент. Тези изделия имат подобрени якостни характеристики и влагоустойчивост, и представляват интерес за строителството на жилища в много страни на света като Китай, Индия, Близкия изток, Северна Африка и други.

В някои от по-напредналите страни се развива интензивно ново научно-техническо направление за получаване на строителни изделия, като към глина, смеси на глина с пепел от ТЕЦ и/или СГДШ, или към пепел от ТЕЦ само се внасят различни химични добавки. Свързващата фаза в тези изделия се създава от химични реакции на глинестото вещество, добавките и водата, които протичат при температури от 20 до 30°C. Технологиията на това производство се запазва опростена и включва операции по смесване, навлажняване, пластифициране, формуване, отлежаване във влажна атмосфера при стайни температури и сушене на въздух. От разгледаните няколко такива методи и технологии за производство на тухли и блокове една част са реализирани като промишлено производство, а други са на различни етапи на изпитвания.

Главните задачи, които се цели да бъдат решени с развиващите се нови методи и технологии, са няколко:

- да се получат изделия с високи технически показатели, сравними с тези на изпичаните тухли на основата на глина;
- да се понижат разходите и да се пести енергия;
- да се сведат до минимум емисиите от вредни газове в атмосферата;
- и да се оползотворят отпадъците от пепели от ТЕЦ и домена шлака.

II. Строителни изделия получавани без изпичане на основата на пепел от ТЕЦ

Приведени са подробни данни за количествата, състава и свойствата на пепелите, получени от въглища чрез изгаряне в ТЕЦ. Посочени са данни и за приложението им във водещите страни в света и в България.

Главният проблем, свързан с приложението на пепелта като изкуствен пуцолан, е ниската скорост на реакцията и с ворта. Във връзка с това обект на внимание са пуцолановите свойства на пепелите, които характеризират способността на активните SiO_2 и Al_2O_3 от стъклофазата да реагират с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до гелни и кристални продукти, близки по състав и свойства до тези от хидратирането на хидравличните материали.

Обзорът върху кинетиката и механизма на пуцолановата реакция пепел от ТЕЦ - вар показва, че наличните данни са твърде ограничени. Това е следствие от сложния качествен и количествен състав на материала (химичен, минерален и зърнометричен). Разгледан е развитият напоследък от Стоянов и съавтори интересен метод за изследване кинетиката и механизма на пуцолановата реакция на кисела пепел с наситени на вар водни разтвори при температури 20°C и 35°C . От кинетичния анализ на опитните данни авторите са определили скоростната константа на реакцията пепел от ТЕЦ – вар при температура 20°C , $V_r = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ g Ca}(\text{OH})_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. Установено е, че при 35°C скоростта на реакцията се лимитира от дифузията на варовия реагент през слоя от гел, отложен на повърхността на пепелните частици.

От анализа на литературните данни за кинетиката на реакцията пепел-вар се заключава, че мерките, които биха могли да се предприемат за повишаване на скоростта на пуцолановата реакция при провеждане на процеса в реални условия, са няколко:

- Използване като реагент на прясно утаен $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поради това, че в него не е протекла карбонизация и продуктът е с по-висока реакционна повърхност.
- Продължително поддържане на висока влажност в системите, съставени от пепел от ТЕЦ и вар, за ускоряване транспорта на частиците на ворта (молекули, йони) в порите на материала.
- Използване на пепели с високо съдържание на стъклофаза, оптимален дисперсен състав и постоянство на химичния състав.
- За пепелите с основни свойства (клас „С”) е важно и съдържанието на реактивоспособен CaO .

Технологичните трудности при получаването на пепели, които да удовлетворяват посочените изисквания, са често значителни. Поради тази причина киелите пепели са намерили по-ограничено приложение за производство на тухли и блокове, които не се изпичат, и сравнително по-широко приложение като компонент за производство на изпичани при високи температури строителни изделия.

От разработените проекти за получаване на тухли и блокове без изпичане на основата на пепели от ТЕЦ, в книгата са застъпени две технологии:

a. В патент US 2007/0000412 A1 е разработена подобрена технология за производство на тухли, блокове и други конструкционни материали без изпичане от пепели с основни свойства, с въвеждане на въздухо-въвлиящ агент, пресоване при стайна температура под налягане 7 до 28 МРа и отлежаване във влажна среда. Химично активиране на пепелите с вар не се прилага поради притежаваните от тях собствени свързващи свойства. Създаденият нов продукт издържа 50 цикъла замразяване / размразяване, с което се удовлетворяват изискванията за мразоустойчивост, установени с ASTM C 62 за изпичаните тухли. Технологията е реализирана като масово производство в САЩ.

b. Технология за производство на тухли без изпичане на база кисела пепел от ТЕЦ, вар, гипс, пясък и калцив карбонат е създадена в Индия (известна като FAL – G Bricks). Проблемът за постигане на достатъчна якост на продукта е решен чрез съчетаване на два процеса, които протичат в масата на тухлите по време на втвърдяването: реакция на пепелта от ТЕЦ с варта и образуване на еtringит с участието на гипса. За повишаване скоростта на пуцолановата реакция е подбрана пепел с подходящи свойства и е прилагано продължително насищане на формуваните изделия с вода. Основните технологични операции са представени в блок-схема на FAL – G процеса. Якостните характеристики на получаваните тухли и блокове са близки до долната граница на изпечените строителни изделия от този тип, установена със стандартите на съответната страна.

Приведени са резултати и от други приложни изследвания, за които няма данни да са доведени до реализация.

III. Строителни изделия без изпичане на основата на глина, вар и СГДШ

Тези строителни изделия се получават в резултат на изследвания на композиции, в които участва като компонент и СГДШ. В книгата са разгледани съставът и свойствата на СГДШ и е проведен сравнителен анализ на пуцолановите свойства на шлаквата и пепелта от ТЕЦ:

Както при пепелта, основна фаза в СГДШ е преохладено стъкло и на него се дължат пуцолановите и свойства. При реакция на СГДШ с варта се образува силикатен гел, който допринася за получаване на по-висока якост и устойчивост на изделията. Активирането на стъклофазата обаче става при по-ниско рН, под около 12, което и придава

повишена реакционна способност в алкална среда и я прави предпочитана пред пепелта от ТЕЦ при използване за разглежданите цели.

Факторите, които влияят върху скоростта на реакцията шлага – вар са химичният състав, съдържанието на стъклофаза и реакционната повърхност, която е функция от фиността на смилане (обикновено гранулираният материал се смилва до едрини, характерни за цимента). Шлакът може да се активира в алкална среда както от самостоятелно добавена вар, така и от вар, освобождавана при хидратацията на цимент.

Приведени са резултати от изследванията на двете системи: глина – вар – СГДШ – гипс и глина – вар – СГДШ.

Изследванията на смеси от глина – вар – СГДШ – гипс са провеждани с каолинова глина и не са довели до резултати, които да получат приложение за получаване на строителни изделия без изпичане. Това се дължи на първо място на ниската скорост, с която каолинитът реагира с варта и свързаната с това опасност от забавено образуване на еtringит. На второ място, ниски са крайните якости на изделията (на възраст 28 дни достигат 3 – 4 МПа).

По-надеждни са резултатите за смесите от каолинова глина, вар и СГДШ. На тази база във Великобритания са предприети многогодишни изследвания върху създаването на технология за производство на тухли без изпичане. Оптималният състав е 1.5 – 2 % вар, 5 – 5.5 % СГДШ, останалото до 100 % е глина. В схемата на процеса са включени следните технологични операции: смесване, хомогенизиране, пресоване (или екструзия) на влажния материал, и отлежаване на изделията във влажна среда при температура около 20°C.

При установените оптимални условия са произведени тухли при заводски опити, които за 90 дни отлежаване получават якости от 6 до 7 МПа. Останалите технически характеристики, като общо водопоглъщане, начална скорост на водопоглъщане и мразоустойчивост са в приемливи граници, ако се сравняват с изпичани тухли от глина.

Направена е оценка на икономическите и екологични предимства на технологията, като за база за сравнение са приети съответните показатели от производството на изпичани тухли на основата на глина. Пресмятанията са показали, че енергийната необходимост за производството на тухли от глина, вар и СГДШ без изпичане е с 85 % по-ниска, а вредните газови емисии са с 80 % по-ниски от съответните разходи и емисии при изпичаните тухли. Същото се отнася и за производството на блокове от глина, вар и СГДШ без изпичане.

IV. Строителни изделия без изпичане на база глина, вар и гипс

В този раздел са представени резултати от наши изследвания и той обхваща:

Характеристика на финозърнестите почвени материали, подходящи за стабилизиране с вар и гипс

Процесите в системата глина – вар са част от процесите в по-сложната система глина-вар-гипс. Поради това, стабилизирането на смеси от глина, вар и гипс с цел

получаване на тухли без изпичане е съобразено с критериите за стабилизиране на глина с вар.

На стабилизиране с вар могат да се подлагат финозърнести прахово-пясъчни и прахови почвени материали с умерено съдържание на глинесто вещество и ниско съдържание на органично вещество. За намиране на оптималните състави и условия за провеждане на този процес подлежат на контрол химичния, минералния (фазовия) и зърнометричния състав, както и основните технически свойства като градиране на почвения материал по едрина на частиците, пластични свойства, максимална плътност и оптималното водно съдържание определени с тест на Проктор и др.

Кинетика и механизъм на процесите протичащи в системата глина – вар – гипс

Познаването на кинетиката и механизма на химично взаимодействие в сложната система глина-вар-гипс-вода е основата, върху която могат да се подбират условията за провеждане на стабилизирането и да се прогнозираат свойствата на продуктите. В тази система двете реакции – на глинестите минерали с варта и реакцията, по която се образува еtringит, протичат последователно и по законите на химичната кинетика общата скорост се лимитира от скоростта на по-бавната от двете.

Глинестите минерали, съдържащи се в почвите, са с различна реакционна способност спрямо варта. Нарастването на реакционната им способност е ясно изразено в реда каолинит → илит → монтморилонит. От тях по-добре е изучена кинетиката на реакцията на каолинита с варта поради това, че той образува добре оформени кристали и се получава сравнително лесно в чист вид. Интерес представлява и изследването на кинетиката на реакцията на метакаолина с варта, който има по-висока химическа активност от каолинита и по това си свойство е по-близо до илита и монтморилонита.

Във връзка с тези характеристики на глинестите минерали са приведени резултати от нови изследвания на кинетиката и механизма на реакциите каолинит – вар и метакаолин – вар, проведени в суспензия на материала с наситени на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ водни разтвори, при моделни опитни условия. Кинетичният анализ е проведен с отчитане на разпределението на двата материали по едрини и с прилагане на метода на Johnson и Mehl за съвместно представяне в безразмерни координати на опитни данни и теоретични криви. Установен е механизма на двете реакции каолинит – вар и метакаолин – вар в широк температурен интервал и е определена скоростната константа на химичната реакция вар-каолинит при температура 100°C , $k = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m/s}$.

Кинетиката на образуване на еtringита и механизма, по който той предизвиква раздуване на строителните изделия, са разгледани въз основа на обширната информация в литературата за неговите свойства. Направеният анализ показва, че реакцията на глинестите минерали с варта е по-бавният етап и той лимитира скоростта на сложната реакция протичаща в системата глина – вар – гипс. За повишаване на скоростта на този етап и за ограничаване или предотвратяване по този начин на еtringитовото раздуване могат да се използват две възможности: подлагане на стабилизиране на глинени с

по-висока реакционна способност (по-висока химична активност на съставните глинести минерали); и добавянето на активатори на еtringитовата реакция.

Оценена и систематизирана е ролята и на различни други фактори за ранно завършване на еtringитовата реакция. По-важните от тях са: ускоряване разтварянето на гипса; добавянето на 20 до 30 % в повече вода от необходимата (оптималната влага плюс водата необходима за протичане на химичните реакции в системата); въвеждане на етап на зреене на масата преди формоване на изделията.

Експериментални изследвания с различни видове глинени, насочени към разработване на технология за получаване на тухли без изпичане

Експериментални изследвания са провеждани с няколко вида глинени: илитова глина от находище „Мирково“ край София; льосова глина от района на град Русе; и мергелна глина от Югозападна България. Ролята на различни активатори на еtringитовата реакция също така е изследвана.

Стабилизиране на илитова глина с вар, гипс и активатор. Окръпнени лабораторни и полупилотни опити

Глината от находище „Мирково“ е прахово-пясъчна, с умерена разноръчност. Като основни химически неактивни минерали са идентифицирани кварц и плагиоклаз, а от глинестите минерали илит (хидромусковит) 8 – 10 % и вермикулит (минерален вид от групата на монтморилонита), 5 – 6 %. Пластичността е умерена, PI = 15. Реакционната способност на илитовата глина спрямо варта е оценявана по-рано с използване като критерии на експериментално построена зависимост на якостта на натиск от времето на отлежаване на опитни образци. Тези данни характеризират глината като високо реактивна. Кинетиката на стабилизиране на смесите от глина-вар-гипс-активатор е изучена с използване на ДТА/ТГ метод, електронна микроскопия и измерване на линейните изменения.

От изследванията на състава и свойствата на глината и от данните за кинетиката на реакциите, протичащи в системата глина – вар – гипс – активатор – вода, са получени следните резултати:

- Оптимизиран е съставът на смесите от илитова глина, вар и гипс в съотношение: към 100 части глина се добавят 7 % CaO и 5 % гипс полухидрат. Активаторът се добавя в подходящи пропорции в зависимост от вида му. Към това общо количество от суха маса се внасят и 29 до 32 % вода.

- Установено е, че комбинираното действие на активаторите и удълженото време на зреене на материала преди формоване създават възможности за ранно завършване на еtringитовата реакция. За това време материалът е слабо свързан и може да поеме еtringитовото разширение, без това да предизвика напрежение или при минимално такава.

- Установени са оптимални условия за приготвяне на образците, които включват операциите: хомогенизиране и пластифициране на смесите; зреење на пластифицирания материал 1 до 12 h; приготвяне на образци чрез пресоване или екструзия; отлежаването им в продължение на 3 до 4 седмици в среда с висока влажност при температури 20 – 30°C за набиране на якост и изкуствено сушене при 30 – 35°C или сушене на въздух. Изсушените образци показват обемно постоянство в сухо и мокро състояние и съхраняват якостните си характеристики.

Окрупнените лабораторни опити върху стабилизирането на смеси от илитова глина, вар и гипс са проведени при установените оптимални състави и условия. Произведените образци са с форма на кубове, със стена на куба 50 cm². Извършени са определения на якост на натиск, начална скорост на водопоглъщане и общо водопоглъщане. Якостта на натиск е определена на влажни тела, непосредствено след изваждане от влажната камера, и на такива подложени на сушене до постоянно тегло.

Якостта на натиск на сухи кубове на възраст 28 дни варира от 8 до 10 МРа, докато за влажни кубове на същата възраст тя е 70 – 75 % от тази на сухите. Началната скорост на водопоглъщане и общото водопоглъщане са в границите: 0.8 – 1.1 kg/m².min за коефициента на начално водопоглъщане и 18 – 24 об. % за общо водопоглъщане.

Полуплотните изпитания обхващат изпълнението на две задачи:

a. Разработване и проверка на операциите съставляващи принципната блок-схема на процеса.

Основното оборудване за тези изпитания включва последователно свързани валцова мелница, глиномес и преса тип „Мурандо“. Използвано е и допълнително оборудване от дозатори на изходните материали и влажна камера за изделията.

Изпитванията са проведени със серии от по 8 kg глина и въвеждане към нея на установените като оптимални количества химични добавки и вода. След смесване масата се оставя да зрее 6 h при температура на околната среда (20 – 25°C). Част от пластифицирания материал е екструдирани през дюза с квадратно сечение до плътни образци, използвани по-късно за провеждане на физикомеханични изпитания; другата част се формова през дюза с керни до получаване на образци с около 40 % кухинност.

Получените резултати от физико-механичните изпитания на екструдирани проби показват, че разширението вследствие образуването на еtringит е от 1 до 2 % и този процес завършва в рамките на първите 1 – 2 дни след екструзия. Якостта на натиск е от 7 до 8 МРа, стойности малко по-ниски от тези, получени при крупнените опити. Това се дължи на неравности на повърхността и малки отклонения във формата на образците, причинени от изменения в съпротивлението на изтичане на масата при екструзията. Поглъщането на вода е 12 – 14%, което е по-ниско от установеното за пресования до кубове материал.

b. Приготвяне на образци тухли с размери 25/12/6.5 cm чрез пресоване на масата от глина и химични добавки. Опитите са проведени с три вида смеси: с активатор АСЗ; с

активатор *АС4* и без активатор. Главен компонент в смесите е глина от находище Мирково, и към нея се въвеждат установените като оптимални количества химични добавки и вода. Пресоването се извършва в сглобяеми дървени калъпи. След освобождаване на тухлите от калъпа, те се съхраняват във влажни камери при температура 28°C. В следващата таблица са представени резултатите, получени за якост на тухлите отлежавали 28 дни.

Таблица: Якостни характеристики на тухли с добавка на активатори АС3 и АС4, и без активатор

Вид на сместа	Серия No	Добавка на активатор	Якост на огъване, МРа	Якост на натиск, МРа
Смес с активатор <i>АС3</i>	1	<i>АС3</i> , 5%	1.76 2.21	11.88; 11.79 11.62; 12.04
	2	<i>АС3</i> , 5 %	2.27 2.35	12.40; 12.33 12.56; 12.98
Смес с активатор <i>АС4</i>	1	<i>АС4</i> , 20 %		10.50; 10.70 10.62; 10.84
	2	<i>АС 4</i> , 15 %		8.82; 9.10 9.03; 9.24
Смес без активатор	1			6.35; 6.12 5.81; 5.95
	2			6.07; 5.92 6.24; 6.05

От данните в таблицата следва, че якостите на тухлите приготвени от смеси с 5 % активатор *АС3* и с 20 % активатор *АС4* са по-високи от тези, получени при укрупнените лабораторни опити. Това се дължи вероятно на по-доброто хомогенизиране на смесите и намалените механични загуби на вода при пресоването. Високите якости на получените тухли с реални размери ги прави конкурентни на изпичаните тухли от глина.

Полупилотните изпитания потвърждават главните резултати от окрупнените лабораторни изследвания и създават възможност да се пристъпи към следващата стъпка за развитие на процеса чрез провеждане на опити в заводски условия.

Окрупнени лабораторни опити за стабилизиране на лъос с вар, гипс и активатор

Опитите са проведени с лъос от района на град Русе. Минералният анализ показва, че основна фаза в лъоса е кварц, като количеството му е около 65 – 70 %. Другите компоненти са слюда, калцит, доломит и плагиоклаз в последователно намаляващо съдържание от 5 – 7 до 2 – 3%. От глинестите минерали е доказано присъствието на илит, монтморилонит и хлорит. Съдържанието на хумус възлиза на 1.5 %. Лъосът е с относително ниска пластичност, PI = 11. Според възприетата класификация въз основа на зърнометрията и съдържанието на глинесто вещество, изследваният материал по състав и свойства е от преходен тип между типичния и глинестия лъос.

Окрупнени опити на смеси от лъос, вар, гипс и активатор са проведени при спазване на същите процедури като тези, описани за илитовата глина. Съставът на смесите се различава от този при илитовата глина по добавените по-малки количества на вар и вода, тъй като добавките на тези два компонента зависят от състава и свойствата на използваната глина.

На образците с форма на кубове е измервано линейното разширение по време на отлежаването, а след изсушаване са определяни якостта на натиск и общото водопоглъщане. Линейното разширение следва ход, близък до този при илитовата глина, но височината на платото остава малко по-ниска. Лъосът показва високи якости на възраст 28 дни (11 – 12 МРа) и умерено водопоглъщане (16 – 19 %).

Окрупнени лабораторни опити за стабилизиране на мергелна глина с вар, гипс и активатор

Глината е с произход от района на с. Бело Поле, намиращо се в съседство с град Благоевград. Според проучванията глината е мергелна, песъкливо-прахова и има умерена пластичност, $IP = 15$.

Минералният състав на глината я характеризира като сложна полиминерална система: основната фаза е кварц, следващи по съдържание са калцит и албит. Около 10 % е калцитът и е свързан под формата на мергел. Количеството на глинестото вещество е по-високо от това на илитовата глина и лъоса, и включва като съставни части минералите каолинит, монтморилонит, хидромусковит (илит) и хлорит.

Окрупнени опити са проведени при условията, възприети като оптимални с другите два вида глина. Смесите са приготвяни с по-малко вода (~ 25 %), тъй като в глината преобладават фракциите на пясъка и едрозърнестия прах, което понижава консистенцията и създава трудности при формоването. По тази причина и времето на зреене на материала е увеличено на 10 h.

Измерванията на линейното изменение характеризират мергелната глина като нискореактивна. Разширението продължава през целия период, за който са правени тези измервания (една седмица), и кривите имат сложен ход. Това е указание за асоцииране на глинестите минерали в мергела, което забавя или блокира реакцията на глинестото вещество с варта. Малкото количество на фината фракция в изходния материал е също доказателство за такъв механизъм на процеса. Причината за този ход на кривите може да е и по-комплексна, защото такова продължително линейно нарастване на пробни тела е характерно и за глини с по-високо съдържание на каолинит.

Резултатите от изпитанията на отлежавали и изсушени кубове показват ниски якости, като средната якост на възраст 28 дни е от 3.5 до 4 МРа. Проведените изследвания характеризират мергелната глина като неподходяща за стабилизиране с вар и гипс с цел получаване на тухли и блокове без изпичане.