

# ЦЕЛЛОЛИГНИН В КАЧЕСТВЕ ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА



В статье представлен способ получения сырьевой смеси для производства керамического кирпича с улучшенными теплоизолирующими свойствами. Описано использование в качестве добавки целлюлигнина, способствующего приобретению данным строительным материалом этих свойств, а также снижению экологической нагрузки на окружающую среду.

В настоящее время известны сотни различных строительных материалов, но основными являются три их вида: металлы, пластмассы и силикатные материалы (цемент, керамика, стекло). Каждый из этих видов материалов имеет свои общие характерные свойства и области применения.

К изделиям строительной керамики предъявляют различные требования соответственно тем воздействиям, которые они испытывают в процессе эксплуатации. В основном это требования к водопоглощению, морозостойкости, химической стойкости, механической прочности, водонепроницаемости, истираемости, теплопроводности. В значительной степени эти свойства обуславливаются пористостью и плотностью материала [1].

По составу и способу производства кирпич делится на две группы — керамический и силикатный. Силикатный кирпич состоит примерно на 90% из песка, на 10% из извести и небольшой доли добавок. Он готовится методом полусухого прессования из рационально подобранной смеси кварцевого песка, воздушной извести и воды. Отформованный кирпич подвергается автоклавной переработке — воздействию насыщенного водяного пара при  $t = 170 - 200$  °C и давлении пара 8 – 12 атм. В результате синтеза гидросиликатов образуется проч-

ный искусственный камень. Цветной силикатный кирпич получается путем добавления в массу атмосферостойких щелочестойких пигментов [2].

До недавнего времени основное количество кирпича производилось методом пластического формования. К недостаткам этого метода необходимо отнести то, что отформованный кирпич надо сушить. Для качественной поверхности необходимо, чтобы процесс сушки проходил медленно. В результате сушка занимает от трех дней до нескольких недель. И несмотря на то, что многие заводы вводят в глину целый комплекс элементов для уменьшения растрескивания кирпича в процессе сушки, не многим удается добиться, чтобы кирпич не растрескивался. Вторым недостатком метода является то, что глину необходимо качественно переработать, что требует больших затрат на электроэнергию. Поэтому большинство отечественных предприятий в целях экономии использует минимальный комплект перерабатывающего оборудования, что отнюдь не способствует качеству выпускаемого кирпича.

При другом способе производства используют метод полусухого прессования. Данный метод широко распространен в Ростовской области и Краснодарском крае. Он предусматривает подсушку глины в сушильном барабане в течение 10 – 15 мин., после чего глина измельчается стержневым смесителем в порошок с фракцией 0,5 – 5 мм и формируется в кирпич коленорычажными прессами. Поскольку формование происходит при влажности порошка 8 – 10%, то отформованный кирпич не требует сушки и подается сразу после формовки в печь. Следовательно, преимущества второго метода налицо: не требуются затраты на энергоносители для сушки, нет необходимости вводить в глину добавки для улучшения сушильных свойств кирпича, даже при наличии в глине солей они не выступают на поверхность, технологическое оборудование более простое и потребляет значительно меньше энергии.

В отечественной практике в основном известно производство полнотелого керамического кирпича, обладающего низкой теплоэффективностью, но его доля постепенно снижается за счет ввода в эксплуатацию современных предприятий и остановки устаревших производств. Доля пустотелого керамического кирпича составляет около 20% в общем объеме производства,

лицевого (облицовочного) — около 5%. Основная масса производимого кирпича представлена маркой «75 – 100», выпуск высокомарочного кирпича марки «150 – 300» незначителен.

В производстве стеновых материалов уже давно стоит задача по выпуску теплоэффективных материалов. Поэтому в настоящее время одним из перспективных и быстроразвивающихся направлений можно назвать выпуск строительных материалов, при котором для улучшения теплоизоляционных свойств используются органические добавки. В связи с этим возникают новые заводы, осуществляется реконструкция множества старых предприятий, теперь выпускающих большой спектр строительной продукции, где в качестве сырья используются отходы различных предприятий.

Возникновение экологической угрозы, вызванной накоплением промышленных отходов, требует проведения эффективной экологической политики, одним из направлений которой является использование различных отходов в качестве сырья для получения готового продукта. Не только экологические, но и экономические факторы способствуют разработке и внедрению технологий, при применении которых отходы одних отраслей промышленности после дополнительной обработки или без нее становятся основным сырьем или компонентом для производства в других отраслях промышленности. Отходы для введения в состав строительных материалов по своему составу и способу образования могут быть различными. Для детального изучения нами были выбраны отходы органического происхождения, которые могут использоваться как добавки при производстве стройматериалов. В ходе предварительной проверки наиболее эффективной добавкой оказался **целлюлигнин**. Это самый многотоннажный побочный продукт любого гидролизного производства. Хотя он и имеет области применения, но используется примерно наполовину от образующегося объема.

Наилучшим способом понижения теплоотдачи кирпича является повышение пористости самого керамического черепка.



Первый путь — поиск и введение таких зоообразующих добавок, как магнезит, кальцит и пр. Второй путь — поиск и введение выгорающих добавок, приводящих к повышению пористости керамического черепка. Большой «плюс» состоит в том, что именно здесь возможно применение самых различных целлюлозосодержащих твердых отходов (ЦТО).

На самом деле действие выгорающей добавки заключается не только в образовании пор в керамическом черепке. Это действие многофункционально.

1. Почти все добавки органического происхождения имеют свою, иногда очень существенную, теплопроводную способность. При обжиге изделий выделяется дополнительное количество тепла, распределенного при этом по всему объему, что приводит к существенному улучшению обжига (более равномерному) и сокращению времени нахождения в печи (экономия энергии).

2. В зависимости от состава добавки могут создавать восстановительную среду в толще обжигаемого материала. Это интенсифицирует процесс спекания и упрочнения керамического черепка, следовательно, повышает его прочность (например, тощие каменные и бурые угли).

3. Часто эти добавки улучшают пластифицирующие свойства шихты.

4. При выгорании органической добавки выделяется небольшое количество сопутствующих газов, что приводит к уплотнению стенок вокруг каждой частички, а в итоге повышает прочность всего изделия.

5. Если использовать в качестве выгорающей добавки отходы, то это приведет к получению продукции с улучшенными характеристиками с сохранением или снижением себестоимости.

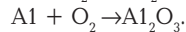
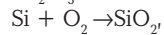
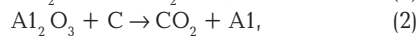
В связи с вышесказанным **актуальным является использование ЦТО в качестве выгорающей добавки в составе строительных керамических материалов.** Цель настоящей статьи — предложить новый материал, получаемый из ЦТО и выполняющий роль выгорающей добавки для улучшения теплоизоляционных свойств.

В состав керамического кирпича входят следующие компоненты: глина, песок, добавки (например, целлюлозин). Чтобы понять, какой степени аморфизации в условиях переработки сырьевой смеси достигает углерод, нужно провести термодинамические расчеты реакций всех основных соединений, входящих в ее состав.

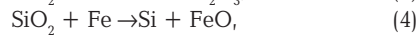
Главные химические компоненты глины:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Основной же элемент добавки, подвергающийся окислению, — углерод. Поэтому вклад в теплообразование вносят указанные далее реакции (1–6), но в оксидах кремний и алюминий находятся в окисленном состоянии, а оксидов с более высокими степенями окисления не существует, т. е. могут происходить только

окислительно-восстановительные реакции между этими соединениями.

При разложении целлюлозина может выделяться углерод, и тогда возможными превращениями становятся несколько вариантов:



В связи с многовариантностью превращений возникает ряд вопросов. Какие из этих реакций будут протекать преимущественно при температуре обжига в процессе образования керамического кирпича? В виде какого аллотропного видоизменения может находиться углерод и кремний? Могут ли происходить процессы взаимодействия продуктов горения, а именно:



и образования карбидов  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (5) и  $\text{SiC}$  (6), что в большей степени влияет на прочность кирпича?

Введение органических соединений в глины для увеличения пористости известно. Однако увеличение пористости сопряжено с уменьшением прочности изделий. Поэтому необходимость решения задачи актуальна. В первом приближении на эти вопросы можно ответить с точки зрения термодинамики процессов.

Рассчитаем изменение изобарно-изотермического потенциала реакции (1):

$$\Delta H_{298^\circ} \text{ хим. реакции} = 0 + (-393,5) - 0 - 217,7 = -611,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298^\circ} \text{ хим. реакции} = +4,5 + 51,06 - 1,3 - 9,9 = +44,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

$$\text{Средняя температура процесса} = 1000^\circ\text{C} (1273^\circ\text{K}). \text{ И тогда } -611,2 - (1273 \cdot 0,044) = -667,2.$$

Для реакции (2):

$$\Delta H_{298^\circ} = -611,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298^\circ} = -6,8 + 51,1 - 1,3 - 12,2 = 44,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Значение изобарно-изотермического потенциала, таким образом, получается практически равным, и вопрос преимущественного протекания можно решить с помощью ниже приводимого исследования.

Сравним стандартные электродные потенциалы реакций (3) и (4). Т. к.  $E^\circ \text{ Al}/\text{Al}^{3+} = +2,37 \text{ В}$ , т. е. имеет большую величину, чем  $E^\circ \text{ Fe}/\text{Fe}^{2+} = 0,44$ , то взаимодействие (3) менее вероятно.

Что касается еще двух возможных реакций:



то при отсутствии  $E^\circ \text{ Si}/\text{Si}^{4+}$  можно предположить, что Al как амфотерный металл будет отдавать электроны с меньшей затратой энергии, т. е.  $E^\circ \text{ Al}/\text{Al}^{3+} < E^\circ \text{ Si}/\text{Si}^{4+}$  и реакция (5) предпочтительнее.

На основании результатов проведенных исследований получены образцы керамиче-



ского кирпича, имеющие более низкую теплопроводность при сохранении прочности, чем выпускаемая марка теплоэффективного кирпича.

Известна сырьевая смесь для изготовления поризованных строительных изделий, включающая глину и волокнистую гигроскопическую добавку растительного происхождения при соотношении (% объем): добавка — 28,6–50, глина — 50–71,4. При этом сырьевая смесь в качестве добавки может содержать древесные опилки с влажностью 23–38% или торф с влажностью 23–55%. Масса кирпичей — 3 кг, теплопроводность — 0,65 Вт/м<sup>0</sup>С, предел прочности при сжатии — 250–300 кгс/кв. см [3].

Однако такие добавки незначительно снижают вес кирпича и теплопроводность, при этом снижается предел прочности при сжатии.

Известен также состав сырьевой смеси для изготовления керамических изделий (кирпича, плитки и керамзита), включающий глину (20–79,9 масс., %) и отработанный бентонитовый буровой раствор (20,1–80 масс., %). Физико-механические показатели этой смеси таковы: предел прочности при сжатии — 75–300 кгс/кв. см, теплопроводность — 0,7 Вт/м<sup>0</sup>С [4]. Недостатками сырьевой смеси являются относительно высокий вес и высокая теплопроводность получаемых керамических кирпичей.

Прототипами приведенного решения являются керамический кирпич, камень и способ их изготовления. Состав керамического кирпича отличается тем, что в качестве выгорающих компонентов использованы угольная мелочь и/или опилки (2–10 объем, %) фракции 0,2–35 мм и гранулы



пенополистирола (10–35 объем, %), песок в качестве отощителя с модулем крупности 0,3–2,2 (3–20 объем, %). Модуль прочности кирпича при сжатии — 240–280 кг/кв. см, теплопроводность — 0,6 Вт/м·°С, масса — 2,9 кг [5]. Недостатками сырьевой смеси является относительно высокая теплопроводность получаемых керамических кирпичей. Техническим результатом предлагаемого изобретения является создание сырьевой смеси, которая позволит производить керамические кирпичи пониженного веса и теплопроводности при одновременном сохранении предела прочности при сжатии. Решаемая задача достигается путем введения в смесь добавки — целлолигнина.

Сущность предлагаемого технического решения заключается в том, что в сырьевую смесь на основе глины и песка дополнительно вводят целлолигнин с дисперсностью 0,5–1 мм и влажностью 4–6%. При этом используются: кембрийская глина комовая Цекаловского месторождения (ТУ 5751-002-03987647-98), легкоплавкая, серого цвета, умеренно пластичная (не менее 7), влажность — не более 16%, и песок (согласно ГОСТ 8736-93, крупнозернистый порошок серого цвета с модулем крупности 2–2,5). В совокупности эти ингредиенты приводят к новому качеству кирпича: снижению теплопроводности и массы кирпича, и все это при сохранении предела прочности при сжатии.

Эффект получен в результате экспериментальных обработок технологии, возможно, в результате лучшего, чем в прототипе смешения компонентов [6].

По наличию пустот в теле кирпич делится на пустотелый и полнотелый (камни керамические бывают только пустотелыми). Чем больше пустот, а их может быть больше 50%, тем кирпич теплее.

Получается, что при использовании пустотелого кирпича стены можно сделать меньшей толщины, и теплоизоляция от этого не ухудшится. У пустотелого кирпича масса меньше, и в результате — меньше нагрузка на фундамент. Это его достоинство, но есть и сложности: при кладке такого кир-

пича отверстия могут забиться раствором, и он станет более «холодным». Кирпич можно сделать еще более «теплым» за счет внутренней пористости керамического черепка (поризованный кирпич). Поры получают путем введения в замес различных выгорающих добавок.

Выгорающие добавки полностью или частично выгорают при обжиге керамических изделий. В производстве стеновой керамики к таким добавкам относятся древесные опилки, различные виды каменных углей, отходы углеобогачительных фабрик, золы ТЭЦ [3].

Выгорающие добавки в технологии производства кирпича применялись не часто, так как для этого требуется дополнительное оборудование под их подготовку и ввод в шихту, что увеличивает себестоимость продукции. Тем более технические характеристики выпускаемого кирпича соответствовали требованиям покупателей. Но с 1998 г. были поэтапно введены изменения в действующий документ, СНиП 11-3-79 «Строительные здания и сооружения», в котором отражены требования ко всем зданиям, строящимся с 2000 г. Одной из характеристик является теплоизоляционные свойства стен зданий, которые были увеличены почти в два раза. Чтобы добиться нужной теплопроводности стены из обычного полнотелого кирпича, необходимо увеличить толщину кладки на целый кирпич либо применять дополнительные теплоизоляционные материалы. В связи с этим промышленность строительных материалов должна стремиться выпускать как можно больше теплоэффективного кирпича, позволяющего снизить расходы энергии на отопление зданий или уменьшить толщину стены. Однако такая ситуация сложилась из-за того, что повышение марки кирпича стимулируется более высокой надбавкой к цене, чем за теплотехническую эффективность. Это оправданно для строительства специ-



альных сооружений или неотапливаемых зданий. В настоящее время увеличивается выпуск пустотелого кирпича, но его теплоэффективность уменьшается в кладке, так как специально сделанные пустоты в кирпиче забиваются раствором, теплопроводность которого намного выше теплопроводности кирпича. К тому же повышается расход раствора, что увеличивает капитальные затраты на строительство.

В настоящее время гидролизная промышленность переживает не лучший период. Многие предприятия закрылись или работают не на полную мощность из-за износа оборудования или устаревших технологий. Но продукция, выпускаемая гидролизными заводами, имеет большое народнохозяйственное значение, поэтому в случае роста экономики страны ей будет отведена немаловажная роль. Соответственно, возрастет количество образующегося побочного продукта — целлолигнина. Действующие сейчас гидролизные заводы находятся в Карелии, Беларуси, Сибири, вокруг которых располагаются растущие отвалы целлолигнина. Его применение в качестве выгорающей добавки при производстве кирпича поможет решить проблему утилизации этого побочного продукта. При мощности завода 50 млн. шт. кирпича в год будет утилизироваться около 22 тыс. т целлолигнина, что составляет 1/6 часть от всего образующегося объема этого побочного продукта на крупном гидролизном заводе при полной загрузке мощностей.

Марка кирпича, получаемая с использованием целлолигнина, обладает улучшенными теплоизоляционными свойствами, и это приведет к уменьшению затрат на обогрев зданий, построенных из такого кирпича.

**М. И. БАРМИН**, к. хим. н., доцент,  
**М. И. ГОЛУБЕВ**, к. т. н., доцент,  
**А. Н. ГРЕБЕНКИН**, д. т. н., профессор,  
**В. П. КАРТАВЫХ**, к. т. н., доцент,  
**В. В. МЕЛЬНИКОВ**, д. хим. н., профессор.  
СПб ГИТД

#### Литература

1. Смирнова К. А. «Пористая керамика». М., 1968 г.
2. Мороз И. И. «Технология строительной керамики». Высшая школа, Киев, 1972 г.
3. Роговой М. И. «Технология искусственных пористых заполнителей и керамики». — М.: «Стройиздат», 1974 г.
4. Огурцов В. П. «Кирпич и камни керамические. Технические условия». — М.: ИПК «Издательство стандартов», 1996 г.
5. ГОСТ 8462-85. «Материалы стеновые». — М.: ИПК «Издательство стандартов», 1987 г.
6. Бармин М. И., Гребенкин А. Н., Павличенко В. В., Мельников В. В., Кемпи Е. Г., Бойко А. И., Черников Н. С. Патент 2229454 РФ «Сырьевая смесь для изготовления керамического кирпича». СПб ГИТД, 2004 г. МПК 7 C04B 33/00, 38/06.