

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД «ПРИДНІПРОВСЬКА
ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ»



СТОРЧАЙ НАДІЯ СТАНІСЛАВІВНА

УДК 691.421:666.3

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ВИГОТОВЛЕННЯ МОДИФІКОВАНОЇ
СТІНОВОЇ КЕРАМІКИ ПРИ ЗНИЖЕНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ВИПАЛЮ

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор

Приходько Анатолій Петрович,

Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», проректор з науково-педагогічної та навчально-виховної роботи, завідувач кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор **Шабанова Галина Миколаївна**, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей;

доктор технічних наук, професор **Барабаш Іван Васильович**, Одеська державна академія будівництва та архітектури, професор кафедри міського будівництва та господарства;

доктор технічних наук, професор **Гивлюд Микола Миколайович**, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри будівельного виробництва Інституту будівництва та інженерії доквілля.

Захист відбудеться 18 лютого 2016 р. о 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.085.01 при Державному вищому навчальному закладі «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» за адресою: 49600, м. Дніпропетровськ, вул. Чернишевського, 24а, ауд. 202.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» (49600, м. Дніпропетровськ, вул. Чернишевського, 24а).

Автореферат розісланий 14 січня 2016 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



С. В. Шатов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Виробництво стінової кераміки, незважаючи на удосконалення технології, все ще залишається достатньо енергоємним.

В Україні виробництво, в основному, здійснюється з суглинистої сировини і відповідно потребує високих температур випалу – 1000–1050°C і великих витрат паливно-енергетичних ресурсів, вартість яких постійно зростає.

Існуючі основні напрями зниження температури випалу стінової кераміки (диспергування сировинних компонентів, уведення паливовмісних та інших добавок) у разі використання низькокондиційних суглинків не дають очікуваного ефекту і температура випалу залишається у межах 950–970°C, а їх застосування у комплексі часто стримується відсутністю загальної теоретичної бази щодо процесів структуроутворення та фізико-механічних властивостей керамічного матеріалу.

Таким чином, зниження температури випалу для отримання стінової кераміки є **актуальною проблемою**, яка може бути вирішена за рахунок управління формуванням структури та властивостями кераміки, отриманої з активованих алюмосилікатних сировинних мас, що модифіковані Na-Fe-вмісними сполуками. Вирішення цієї проблеми має велике науково-практичне значення, яке дозволяє розширити уявлення про формування структури та основних властивостей стінових керамічних матеріалів, отриманих при знижених температурах випалу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Наведені у дисертаційній роботі дослідження виконані згідно з напрямом наукової роботи кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій (ТБМВК) Державного вищого навчального закладу «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» (ДВНЗ ПДАБА) відповідно до програм науково-дослідних робіт: «Розробка складів виробництва ефективних будівельних матеріалів та виробів, енергозберігаючих технологій і дослідження їх властивостей» (державний реєстраційний № 0111U0064476), «Високоєфективні будівельні матеріали з використанням промислових відходів та технології їх виробництва» (державний реєстраційний № 0109U4001396). Також робота виконувалася в рамках угоди про співробітництво між кафедрою будівельних матеріалів Інституту кераміки, скла та будівельних матеріалів Технічного університету «Фрайберзька гірничо академія» (IKGB TU Bergakademie Freiberg, Німеччина) та кафедрою ТБМВК ДВНЗ ПДАБА.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення фізико-хімічних основ виготовлення стінової кераміки при знижених температурах випалу за рахунок модифікації активованої алюмосилікатної сировини Na-Fe-вмісними сполуками.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- аналіз технології виробництва, фізико-хімічних процесів формування структури стінової кераміки та факторів, що впливають на температуру випалу;

- обґрунтування вибору модифікаторів та створення необхідних умов для зниження температури випалу стінової кераміки, дослідження механізму їх впливу та процесів структуроутворення;

- композиційна побудова систем керамічних мас із зниженою температурою спікання та дослідження закономірностей впливу модифікаторів на фізико-механічні властивості стінової кераміки;

- дослідження технологічних особливостей виготовлення стінової кераміки при знижених температурах випалу для розроблених систем керамічних мас;

- розробка технологічних схем виробництва стінової кераміки при знижених температурах випалу з використанням вторинних продуктів виробництва та розрахунок техніко-економічної ефективності.

Об'єкт дослідження – процеси формування структури та властивостей стінової кераміки на основі активованої алюмосилікатної сировини, модифікованої Na-Fe-вмісними сполуками.

Предмет дослідження – стінова кераміка на основі активованої алюмосилікатної сировини, модифікованої Na-Fe-вмісними сполуками, які впливають на процеси, що відбуваються в контактних зонах, і температуру випалу.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження проводилися на основі аналізу та систематизації наукових уявлень про механізм фізико-хімічних аспектів формування структури стінової кераміки. Експериментальні дослідження проводилися з використанням математичних методів планування експериментів.

Дослідження фазового складу та мікроструктури матеріалів проводились із використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (дифрактометр Дрон-4, рентгенодифрактометр Philips PW1820 у Технічному університеті «Фрайберзька гірнична академія», Німеччина), диференційно-термічного (дериватограф системи А. Ердея, Ф. Пауліка, І. Пауліка), дилатометричного (дилатометр ДКВ-4 А), електронно-мікроскопічного (растровий електронний мікроскоп Selmi РЭМ-106И, растровий електронний мікроскоп PHILIPS XL 30 ESEM FEG/Нідерланди з розшифровкою фотознімків за допомогою мікроаналізатора EDAX FALCON та програмного забезпечення Genesis (Fa. Ametek) у Технічному університеті «Фрайберзька гірнична академія», Німеччина). Фізико-механічні властивості отриманих матеріалів досліджувалися стандартними методами, згідно з діючими нормативними документами.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у встановленні закономірностей створення композиційної низькотемпературної стінової кераміки за рахунок модифікації активованої алюмосилікатної сировини Na-Fe-вмісними сполуками:

- вперше розроблена стінова кераміка низькотемпературного випалу з частково активованої алюмосилікатної сировини, що модифікована Na-Fe-вмісними сполуками. Модифікуючі компоненти, розташовуючись між

алюмосилікатними дисперсіями, в процесі випалу, взаємодіють з оксидами на поверхні дисперсій, утворюючи легкоплавкі евтектики в контактних зонах. При охолодженні в контактних зонах формуються сполуки, що зв'язують алюмосилікатні дисперсії в моноліт. Утворення легкоплавких евтектик в контактних зонах приводить до зниження температури випалу сирцю з 950–970°C до 850–870°C;

- встановлено закономірності диспергування (механічної та механохімічної активації) частини алюмосилікатної сировини, що полягає в тому, що гідроксил-іони, які присутні при механохімічній активації сировини, інтенсифікують утворення ультрадисперсних частинок при рН=10 на 12 %, а при рН=10,8 – на 18 % у порівнянні з механічною активацією. При цьому з них кількість ультрадисперсних частинок гідрослюди підвищується відповідно на 22 і 30 %, а каолініту – на 30 і 45 %. Підвищення вмісту кількості ультрадисперсних частинок у керамічній масі в процесі випалу при знижених температурах призводить до формування (починаючи з температури 750–800°C) більшої кількості таких сполук, як фероенстатит $(\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,885})(\text{Fe}_{0,383}\text{Mg}_{0,617})\text{Si}_2\text{O}_6$, піроксен $(\text{Mg}_{0,922}\text{Fe}_{0,078})(\text{Ca}_{0,718}\text{Na}_{0,282}\text{Fe}_{0,021})$, $\text{K}(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$, порівняно з сировиною, що не піддавалася диспергуванню;

- виявлено, що модифікація алюмосилікатних систем на основі суглинків та відходів вуглебагачення мулом, який містить у своєму складі луѓи та ПАР, сприяє зниженню їх формувальної вологості на 10–12 %, інтенсифікації процесу сушіння без появи значних напружень та тріщин за рахунок зниження коефіцієнта чутливості до сушіння на 19–33 %;

- встановлено, що в процесі формування структури керамічного черепка в присутності Na-Fe-вмісних сполук в контактних зонах в інтервалі температур 625–800°C відбувається утворення низькотемпературних евтектичних розплавів в оксидних системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, з яких під час охолодження утворюються: мональбіт $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; альбіт кальцієвий $(\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$; феросиліт $(\text{Mg}_{0,13}\text{Fe}_{0,666}\text{Ca}_{0,16}\text{SiO}_3)$; енстатит $(\text{Fe}_{0,155}\text{Mg}_{0,845}\text{SiO}_3)$; егірін $(\text{NaFe}_3(\text{Si}_2\text{O}_6))$, які зміцнюють контактні зони;

- для запропонованих систем композиційно побудованих керамічних мас на основі активованої алюмосилікатної сировини, що модифікована Na-Fe-вмісними сполуками, встановлено закономірності зміни міцності та середньої щільності залежно від співвідношення та виду сировинних компонентів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в:

- розробленні складів та технологічних рішень для отримання стінової кераміки (керамічної цегли) марок 100–200, середньої щільності 1350–1600 кг/м³, морозостійкості 25–50 циклів при знижених температурах випалу за рахунок модифікації активованої алюмосилікатної сировини Na-Fe-вмісними сполуками, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови»;

- виконанні техніко-економічної оцінки проектів виробництва стінової кераміки при знижених температурах випалу та з використанням побічних продуктів виробництва;

- здійсненні дослідно-промислової перевірки результатів дослідження в ПАТ «Новоолександрівський цегельний завод», що надає можливість використання результатів для вибору технологій, сировинних матеріалів та організаційних заходів щодо виготовлення стінової кераміки при знижених температурах випалу;

- впровадженні теоретичних та методологічних розробок науково-експериментальних досліджень у навчальний процес для підготовки спеціалістів та магістрів зі спеціальності 8.06010104, 7.06010104 «Технологія будівельних конструкцій, виробів та матеріалів».

Особистий внесок здобувача в наукових працях, опублікованих із співавторами, полягає в:

- аналізі процесів формування структури стінової кераміки та факторів, що впливають на температуру випалу [1; 20; 21; 25; 27; 29];

- обґрунтуванні вибору модифікаторів і необхідних умов для зниження температури випалу та експериментальному дослідженні механізму їх впливу [2–9; 11; 14];

- розробленні складів керамічних мас із зниженою температурою випалу з використанням природної сировини та побічних продуктів виробництва, а також устанавленні закономірностей впливу модифікаторів та активації на фізико-механічні властивості та процеси структуроутворення стінової кераміки [1; 12; 19; 21–23; 27–33];

- дослідженні технологічних особливостей виготовлення стінової кераміки при знижених температурах випалу для розроблених складів [1; 18; 19; 21; 24; 25].

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на: Міжнародному українсько-польському семінарі «Теоретичні основи будівництва» (м. Варшава, Польща, 2009 р., 2013 р., м. Закопане, Польща, 2011 р., м. Дніпропетровськ, 2010 р., 2012 р.); Міжнародній конференції «Структуроутворення, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій» (м. Одеса, 2008–2014 рр.); Міжнародній науково-практичній конференції «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (м. Мінськ, Республіка Білорусь, 2012 р.); Міжнародних науково-технічних конференціях «Стародубовські читання» (м. Дніпропетровськ, 2008–2013 рр.); Міжнародних науково-практичних конференціях «Інноваційні технології життєвого циклу об'єктів житлово-цивільного, промислового і транспортного призначення» (м. Алушта, 2011 р., 2013 р.); Міжнародному симпозиумі «World market of recycling and utilization» (м. Барселона, Іспанія, 2012 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві» (м. Одеса, 2013 р.).

Публікації. Основні положення дисертації опубліковані в 33 наукових працях, в тому числі в 1 монографії, 20 статтях у наукових фахових виданнях України, 4 статтях у зарубіжних виданнях, 4 тезах доповідей, 4 патентах на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та одного додатку. Загальний обсяг роботи – 285 сторінок. Дисертація містить 148 рисунків та 42 таблиці. Список використаних джерел включає 239 найменувань на 29 сторінках, додатки представлено на шести сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості про публікації й апробацію результатів роботи.

У першому розділі наведено аналітичний огляд стану наукової розробки теми та визначено теоретичні передумови досліджень.

Для отримання керамічних матеріалів становлять інтерес твердофазові реакції. Вони суттєво впливають на спікання при високих температурах без або з подальшою появою рідкої фази.

Найповніше реакції кристалічних силікатів і оксидів були розглянуті в працях П. П. Буднікова, А. С. Бережного, А. М. Глінстлінга, А. І. Августинника, І. С. Кайнарського, Е. К. Келера, П. С. Мамікіна та інших.

Можливість перебігу хімічної реакції визначається законами хімічної термодинаміки, а також наявністю кінетичних факторів. Одним із таких факторів є поверхня контактів, чим більша площа безпосереднього контакту зерен компонентів та їх дисперсність, тим швидше відбуваються реакції такого типу. Другим кінетичним фактором є дифузія і температура. Для перебігу таких реакцій необхідне переміщення елементів решітки хоча б одного з реагентів крізь поверхню розподілу фаз. Тому роль різних видів дифузії вельми важлива. Сюди належить внутрішня дифузія (самодифузія), дифузія чужорідних частинок (гетеродифузія), зовнішня (поверхнева) та об'ємна.

Основна теорія структурних умов, необхідних для перебігу реакцій у твердих речовинах, розроблена А. Смекалом. Принцип, покладений в основу його теорії структурних дефектів, полягає в тому, що «реальні» кристали ніколи не бувають ідеально гомогенними, вони являють собою «мозаїку», що складається з більш дрібних «ідеальних» груп блоків, між якими розсіяні «дефекти».

Застосування початкових матеріалів у так званому активному стані, тобто тих, що мають структуру, далеку від рівноважної, сильно спотворену кристалічну решітку, дозволяє в десятки і сотні (а іноді й більше) разів підвищити швидкість спікання.

У результаті підвищення міри дисперсності порошку іноді для досягнення однієї і тієї ж міри спікання вдається значно понизити його температуру (на 200°C і більше).

Способи дії на систему, кінцевою метою яких є руйнування природної структури матеріалу, можна поділити на: механічні, фізичні, хімічні, біологічні та комплексні. Зміну енергетичного стану речовини при цьому прийнято називати активацією.

Сучасний науковий напрям у галузі отримання ультрадисперсних матеріалів і фізико-хімічних процесів, зумовлених диспергуванням, створено працями П. А. Ребіндера, Б. В. Дерягіна, В. У. Болдирева, Е. Г. Авакумова, Н. А. Кротова, Е. Д. Щукіна, В. Д. Кузнєцова, Й. Хінта, М. Сенна, Ф. Фроеса, Е. Граффета та інших.

При руйнуванні твердих тіл, що супроводжується появою нової поверхні, витрати енергії на розкол дорівнюють кількості виниклої поверхневої енергії $E_p = \sigma \Delta S$. Тут σ умовно вважається постійною усередненою величиною, хоча відомо, що питома поверхнева енергія анізотропна.

Після розколу кристала утворюються дві поверхні розколу, тому нова поверхня з розрахунку на один вузол решітки складе $S = 2a^2$. Тоді $E_n = \sigma \cdot 2a^2$ (E_n – поверхнева енергія). Згідно із законом збереження енергії, під час розколу кристала потенційна енергія взаємодії вузлів решіток переходить у поверхневу енергію ($E_n = -E_{ne}$), що не компенсується.

Згідно з теорією Гриффітса – Орована – Ребіндера, руйнування твердого тіла починається в місцях порушення кристалічної решітки (біля дефектів). Локальна концентрація напруги біля цих дефектів за механічної дії ззовні викликає утворення зародкових мікротріщин, які, розростаючись далі, перекриваються одна одною і зумовлюють поступове диспергування подрібнюваного матеріалу на дрібніші частини. Руйнування відбувається ступінчасто.

Поки на зерно діють навантаження, мікротріщини ростуть. Після тимчасового зняття навантаження (до наступного удару молотком) мікротріщини частково можуть замикатися («заліковуватися») за рахунок відновлення хімічного зв'язку між вузлами решітки, що віддалилися один від одного на відстань, яка трохи перевищує міжплощинну відстань a .

У випадку мокрого помелу інша картина. Під час ступінчастого руйнування твердих тіл (розвиток мікротріщин) молекули H_2O , проникаючи в мікротріщини, перешкоджають зворотному замиканню (когезії) зв'язків між вузлами решітки при тимчасовому знятті навантаження, тим самим знижуючи вірогідність самозаліковування тріщин і витрати енергії на цю непродуктивну статтю.

Одним із ефективних способів регулювання структурно-механічних властивостей мінеральних дисперсій вважається їх хімічна активація, яка полягає в тому, що в дисперсну систему вводять кислоти, луги, поверхнево-активні речовини або водорозчинні полімери. Дослідженню шлако-лужних в'язучих та матеріалів на їх основі присвячені праці В. Д. Глуховського, П. В. Кривенка, Р. Ф. Рунової, К. К. Пушкарьової та інших. Результатом хімічної обробки глинистих дисперсій є процеси мимовільного диспергування частинок дисперсної фази, розпушення стінок чарунок у зразках глин, коли їх

чітко окреслені форми змінюються розмитими контурами, зміна обмінної ємності та інші.

Вважається, що ПАР, застосовані як добавки в малих кількостях, можуть служити регуляторами властивостей концентрованих мінеральних дисперсій. Вивченню їх впливу на керамічні маси в технології стінових матеріалів присвячені праці П. А. Ребіндера, П. П. Будникова, А. І. Августинника, Г. В. Куколева, А. О. Крупи, К. К. Стрелова, Л. І. Кульчицького, Г. І. Книгіної, В. Ф. Завадського та ін.

Використання ПАР дозволяє скоротити тривалість помелу. ПАР витісняють зв'язану воду з поверхні твердих частинок та, переводячи її у вільну, підвищують текучість суспензії, дозволяючи знизити на 3–5 % вологість останніх при збереженні системи потрібної текучості.

Процеси, що відбуваються при спіканні за участю рідкої фази, залежать від початкової щільності сирцю, кількості рідкої фази, розміру частинок, ступеня змочування твердої фази рідиною, взаємної розчинності фаз та іншого. Вони залежать також від походження рідкої фази: з'явилася вона внаслідок розплавлення легкоплавкого компонента суміші чи внаслідок «контактного» плавлення.

Додавання лужних оксидів R_2O знижує температуру утворення рідкої фази. Так, В. Ф. Павлов установив, що при випалі каменської глини Li_2O знижує цю температуру з $1175^\circ C$ до $800^\circ C$, Na_2O – до $875^\circ C$, K_2O – до $925^\circ C$.

Система Na_2O-SiO_2 має дві евтектики з температурою плавлення $793^\circ C$ і $846^\circ C$. Система K_2O-SiO_2 за Крачком, Боуеном і Мореєм має три легкоплавкі евтектики з температурою плавлення 742 , 767 і $780^\circ C$.

При вмісті в глині таких домішок, як Fe_2O_3 та R_2O , виникають евтектичні розплави більш складного вмісту і при більш низьких температурах. Було відмічене вражаюче сильне зниження температури плавлення (на кілька сотень градусів) при додаванні всього лише 1 % Na_2O до суміші $FeO + SiO_2$, що чітко видно на діаграмі стану $Na_2O-FeO-SiO_2$ (починаючи нижче $500^\circ C$), дослідженій Картером та Ібрагімом.

У процесі отримання стінової кераміки взаємодія між компонентами наведених систем відбувається одночасно, тобто сировинна суміш представлена взагалі вісьмома, дев'яти або більше компонентами системи, що складається, наприклад, із $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Ці системи досліджують, розклавши їх на підсистеми. Визначити всі пари співіснуючих фаз, не говорячи вже про більш складні комбінації, дуже складно, а в деяких випадках не можливо.

Адсорбовані на поверхні ультрадисперсних та мікрочастинок катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} і Fe^{2+} в контактних зонах також можуть утворювати сполуки, що є містками між цими частинками і що зміцнюють керамічний черепок. У цілому, в контактних зонах можуть формуватися складні сполуки, які утворюють на контактах точкові розплави після кристалізації, що є містками між частинками різного рівня.

На основі вищевикладеного було запропоновано наукову гіпотезу, яка полягає в наступному: управління формуванням структури та властивостей стінової кераміки, отриманої при знижених температурах випалу, можливе за рахунок модифікації механічно активованої алюмосилікатної сирови Na-Fe-вмісними сполуками, що зумовлює формування в контактних зонах низькоплавких евтектик, які під час охолодження, кристалізуючись, об'єднують мінеральні частинки в моноліт.

У другому розділі наведено теоретичні передумови та експериментальне обґрунтування зниження температури випалу стінової кераміки.

Виробництво стінової кераміки з суглинків потребує високих температур випалу та великих витрат паливно-енергетичних ресурсів. Тому у промислових регіонах для виробництва керамічної цегли використовують сировину техногенного походження (відходи різних виробництв), що містить незгорілі вугільні частинки, луги та залізовмісні компоненти. При цьому така сировина може бути використана як основна, так і додаткова.

У працях А. І. Августинника, В. І. Бабушкіна, П. П. Буднікова, О. П. Мчедлова-Петросяна, П. І. Боженова, О. В. Волженського, Г. І. Книгіної, О. А. Крупи, С. П. Нечипоренка, М. М. Круглицького, Г. В. Куколева, Б. М. Бурмістрова, В. З. Абдрахімова, С. Ж. Сайбулатова, С. Т. Сулейменова, А. Д. Шильциної, А. І. Єфімова, В. В. Шевандо та інших встановлено, що використання техногенної сировини у виробництві керамічних виробів дозволяє знизити витрати на одиницю продукції, підвищити якість виробів, а також сприяє охороні навколишнього середовища.

Розглядаючи можливість модифікації, необхідно враховувати багато факторів, що впливають на технологічний процес.

Утворення кінцевого продукту складається з певної кількості перетворень сировинних матеріалів, тобто кількох етапів або стадій. Як правило, вже після першої стадії обробки сировини, особливо в технологічних процесах, пов'язаних із тепловою обробкою, утворюються побічні продукти виробництва.

Використання органо-мінеральних дисперсних систем техногенного походження як сировинних матеріалів або регуляторів (модифікаторів) дозволяє скоротити деяку кількість операцій, і якщо ці операції пов'язані з високими енергетичними витратами, то техніко-економічна ефективність виробництва зростає багаторазово. Окрім цього, розширюється сировинна база та поліпшуються екологічні умови.

Розглянувши вплив дисперсності сировинних матеріалів, приклади впливу сполук лужних, лужно-земельних елементів, а також залізовмісних сполук на параметри технологічних процесів отримання керамічних матеріалів, можна сформулювати загальні закономірності використання побічних продуктів виробництва: вторинних продуктів збагачення ільменітової руди, відходів вуглезбагачення, мулу, Na-Fe-вмісного червоного шламу та відходів газоочищення.

На основі вищезазначеного запропоновано сировинні маси для низьковипалювальної стінової кераміки на частково активованій

алюмосилікатній сировині, модифікованій Na-Fe-вмісними компонентами. Структура даної кераміки представлена на рис. 1, яка включає тугоплавкі частинки кварцу (2), алюмосилікатні частинки глинистих мінералів (3), між якими містяться модифікатори – речовини, що утворюють в контактних зонах легкоплавкі евтектики (4). Також між зернами розташовані пори (1).

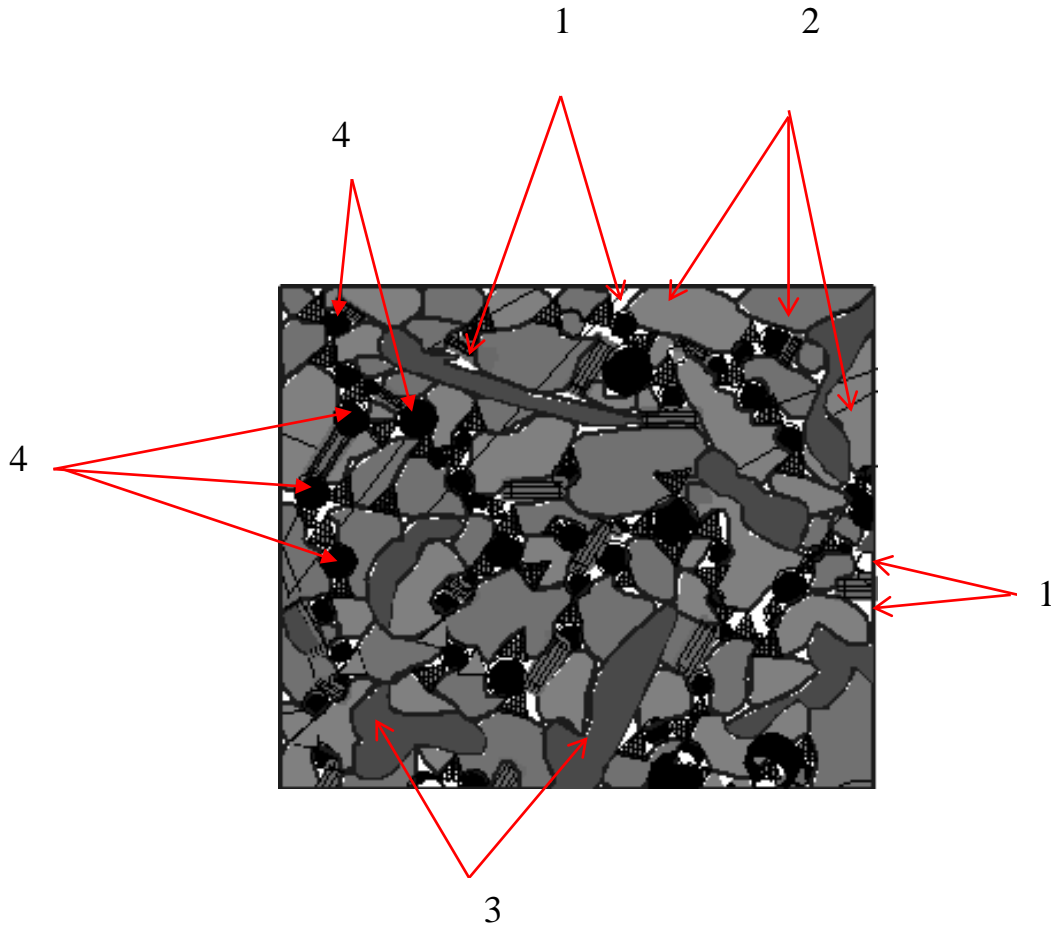


Рис. 1. Структура низьковипалювальної стінової кераміки:
1 – пори, що утворюються добавками, які вигорають; 2 – тугоплавкі частинки кварцу; 3 – алюмосилікатні частинки глинистих мінералів; 4 – флюси у вигляді локальних розплавів.

Зниження температури випалу, в першу чергу, досягається за рахунок підвищення дисперсності сировинних компонентів, що зумовлює підвищення площі поверхні контактів, швидкості перебігу реакції та зниження температури появи розплавів у них.

Введення в контактні зони Na-Fe-вмісних модифікаторів за Картером та Ібрагімом (рис. 2) викликає появу легкоплавких евтектик починаючи з 500°C, що об'єднують алюмосилікатні дисперсії в моноліт під час охолодження.

Поява рідкої фази при низьких температурах має суттєве значення для ініціювання взаємодії в точках контакту та підготовки до спікання більш тугоплавких частинок керамічної маси.

Підвищення інтенсивності утворення рідкої фази та підвищення її активності при температурах вище 800°C передбачає можливість випалу при температурах $850\text{--}870^{\circ}\text{C}$.

Процес випалу складний за сукупністю явищ, що його супроводжують таких як: фізичні (деформація, усадка, розширення, зміна щільності, перехід речовини з одного стану в інший, наприклад, із кристалічного в рідкий тощо); фізико-хімічні (розрив зв'язків між вузлами решітки, тобто її руйнування, адсорбція поверхнями зерен молекул газів та поверхнево-активних речовин з навколишнього середовища, агрегація зерен між собою тощо); хімічні явища (взаємодія речовин, розпад одних, утворення інших).

Дослідження впливу основних факторів на процеси спікання проводились на лесоподібному та червоно-бурому суглинках. За хімічним складом вони відрізняються малим вмістом оксиду алюмінію $7,01\text{--}8,61\%$, оксиду заліза $2,15\text{--}3,3\%$, вміст SiO_2 складає $63,4\text{--}70,2\%$. За мінералогічним складом суглинки містять кварц, каолінит, монтморилоніт, клінохлор, мікроклін, альбіт, мусковіт, кальцит та інше.

Для визначення впливу основних факторів на процеси спікання проводились дослідження: дилатометричні, термографічні, рентгенофазові та електронномікроскопічні.

В результаті проведених досліджень процесу випалу лесоподібного суглинку виявлено, що під час нагріву в інтервалі температур $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ до 140°C відбувається видалення механічно зв'язаної води, а до температури $230\text{--}250^{\circ}\text{C}$ – видалення адсорбційної води, про що свідчать ендотермічний ефект на кривій ДТА і втрата маси на кривій TG (рис. 3). Одночасно з видаленням води відбуваються деформації (розширення), що превалюють над деформаціями усадки, викликаними видаленням води, що видно на рис. 4 за підвищенням деформацій розширення.

Подальший нагрів до температур $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$ викликає ущільнення структури в інтервалі температур від 230 до $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$, на яке впливає процес видалення конституційної води, що видно по ледве помітній горизонтальній ділянці в інтервалі $250\text{--}450^{\circ}\text{C}$ на рис. 3 (крива ДТА) і на рис. 4 (крива 1) деформації усадки в інтервалі $450\text{--}550^{\circ}\text{C}$.

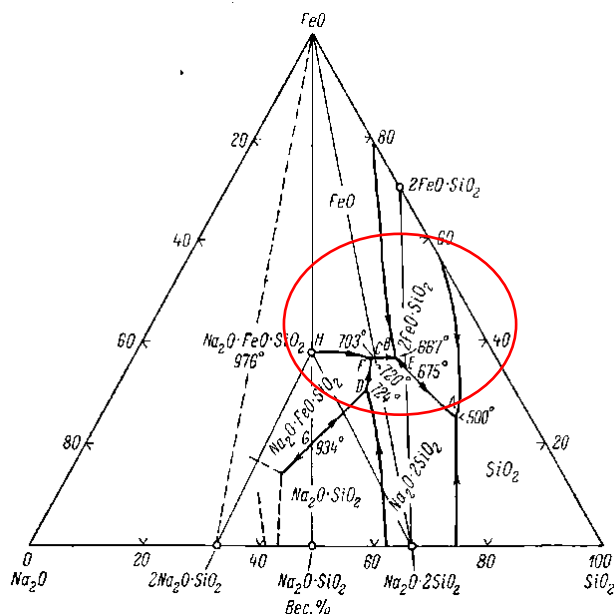


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ за Картером та Ібрагімом (з виділеною ділянкою легкоплавких евтектик)

У цьому ж інтервалі температур з 230°C до 550–600°C відбувається також видалення органічних домішок та дегідратація глинистих мінералів.

Підвищення інтенсивності деформацій розширення в інтервалі 500–600°C свідчить про те, що, в основному, видалена конституційна (хімічно зв'язана) вода і відбуваються деформації розширення твердого каркасу (майже безводного каркасу) – крива 1 на рис. 4.

В інтервалі температур 600–700°C інтенсивна деформація розширення знижується, а в інтервалі температур 700–770°C спостерігається малоінтенсивне підвищення деформацій усадки (рис. 4, крива 1). В цьому інтервалі температур відбувається взаємодія процесів розширення твердої фази з усадкою (рис. 4, крива 1).

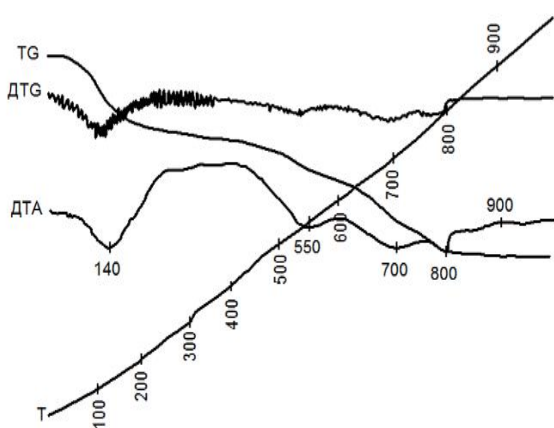


Рис. 3. Комплексний термічний аналіз суглинку Сурсько-Покровського родовища

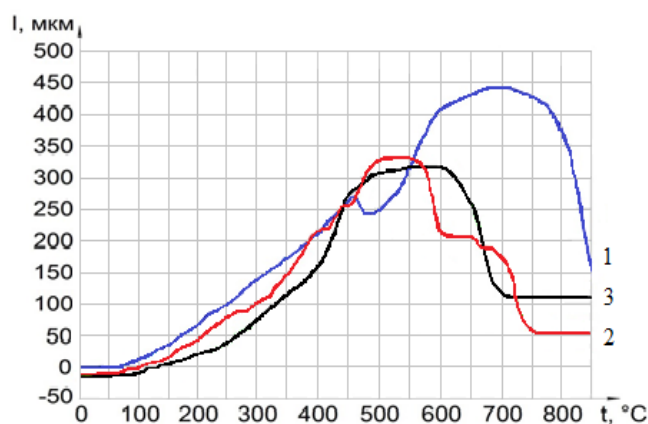
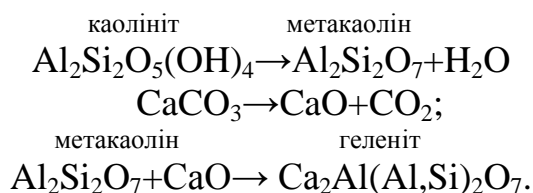


Рис. 4. Дилатометричні криві керамічної маси з суглинку: 1 – без диспергування; 2 – після двох годин диспергування; 3 – після півгодини диспергування.

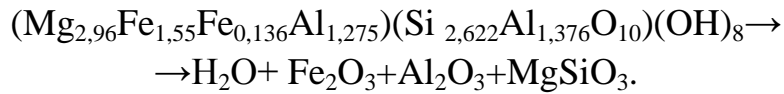
В інтервалі температур 770–810°C спостерігається декарбонізація кальциту, що відмічається ендоефектом при 800°C (рис. 3, крива ДТА) і супроводжується в цьому інтервалі усадкою (рис. 4, крива 1).

В інтервалі температур 820–920°C відбуваються твердофазові реакції, що визначаються за незначним екзоэффектом при 900°C кривої ДТА (рис. 3).

Проведеними рентгенофазовими дослідженнями лесоподібного суглинку (недиспергованого) у разі випалу з ізотермічною витримкою при 800°C встановлено наявність таких мінералів: кварцу SiO_2 ; гематиту Fe_2O_3 ; альбіту ($Na_{0,84}Ca_{0,16}Al_{1,16}Si_{2,84}O_8$); мікрокліну $K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,01}Si_{2,99}O_8$; геленіту $Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$; кліноенстатиту $MgSiO_3$ (рис. 5), які могли утворитися за такою схемою:



Під час виділення з монтморилоніту (або клінохлору) хімічно зв'язаної води і подальшого руйнування структури з утворенням, у нашому випадку, за результатами рентгенофазового аналізу, кліноенстатиту (рис. 5):



Результати рентгенофазового дослідження зразків із диспергованого впродовж півгодини лесоподібного суглинку, випаленого при температурі 800°C, показали наявність таких мінералів: кварц; гематит; альбіт ($\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$); мікроклін KAlSi_3O_8 ; фероенстатит ($\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,885}$)($\text{Fe}_{0,383}\text{Mg}_{0,617}$) Si_2O_6 (рис. 6), тобто відбувається інтенсивне утворення більш складних сполук, на відміну від недиспергованої керамічної маси.

У зразках із диспергованого червоно-бурого суглинку після випалу при 750°C рентгенофазовими дослідженнями встановлено утворення таких мінералів: кварц, гематит, кальцієвий альбіт, мікроклін, фероенстатит (рис. 7).

Процеси, що відбуваються за участю рідкої фази, залежать від початкової пористості сирцю, кількості рідкої фази, розміру частинок, ступеня змочування твердої фази, взаємної розчинності фаз тощо. Вони залежать також від походження рідкої фази: з'явилась рідка фаза внаслідок розплавлення легкоплавкого компонента суміші чи внаслідок «контактного» плавлення, коли рідка фаза з'являється при температурі більш низькій, ніж температура плавлення компонентів суміші.

Лесоподібні та червоно-бурі суглинки відрізняються низьким вмістом оксидів заліза та натрію, тому в дану сировину доцільно вводити 5–10 % Na-Fe-вмісних компонентів техногенного походження у вигляді червоного шламу, що містить Fe_2O_3 до 40 %, Na_2O – 6,3 %, Al_2O_3 – 16,6 %, а також відходи газоочищення, в яких вміст оксиду заліза досягає 44 %, оксиду натрію – 3,2 %, оксиду алюмінію – 5,8 %.

Під час проведення досліджень частину суглинків піддавали механо-хімічній активації шляхом помелу в лужному середовищі Na-Fe-вмісного компонента (червоного шламу або відходів газоочищення), що дозволяє інтенсифікувати процес утворення ультрадисперсних частинок.

Рентгенівські методи дають можливість визначати структурні порушення. Ці порушення полягають в зміні міжплощинних відстаней, або в деформуванні структурних площин, або в утворенні блоків.

Наявність блокування, дефектів або нерівностей викликає помітне зменшення дифракції.

Намел ультрадисперсних частинок визначали за зниженням інтенсивності характерних дифракційних максимумів кварцу ($d = 0,334$ нм), гідрослюди ($d = 0,99$ – $0,95$ нм), каолініту ($d = 0,714$ – $0,233$ нм) на рентгенограмах суглинків із Na-Fe-вмісними компонентами, знятих після певних проміжків часу помелу (рис. 8, 9). Дифрактограми отримані на рентгенівському дифрактометрі Дрон-4.

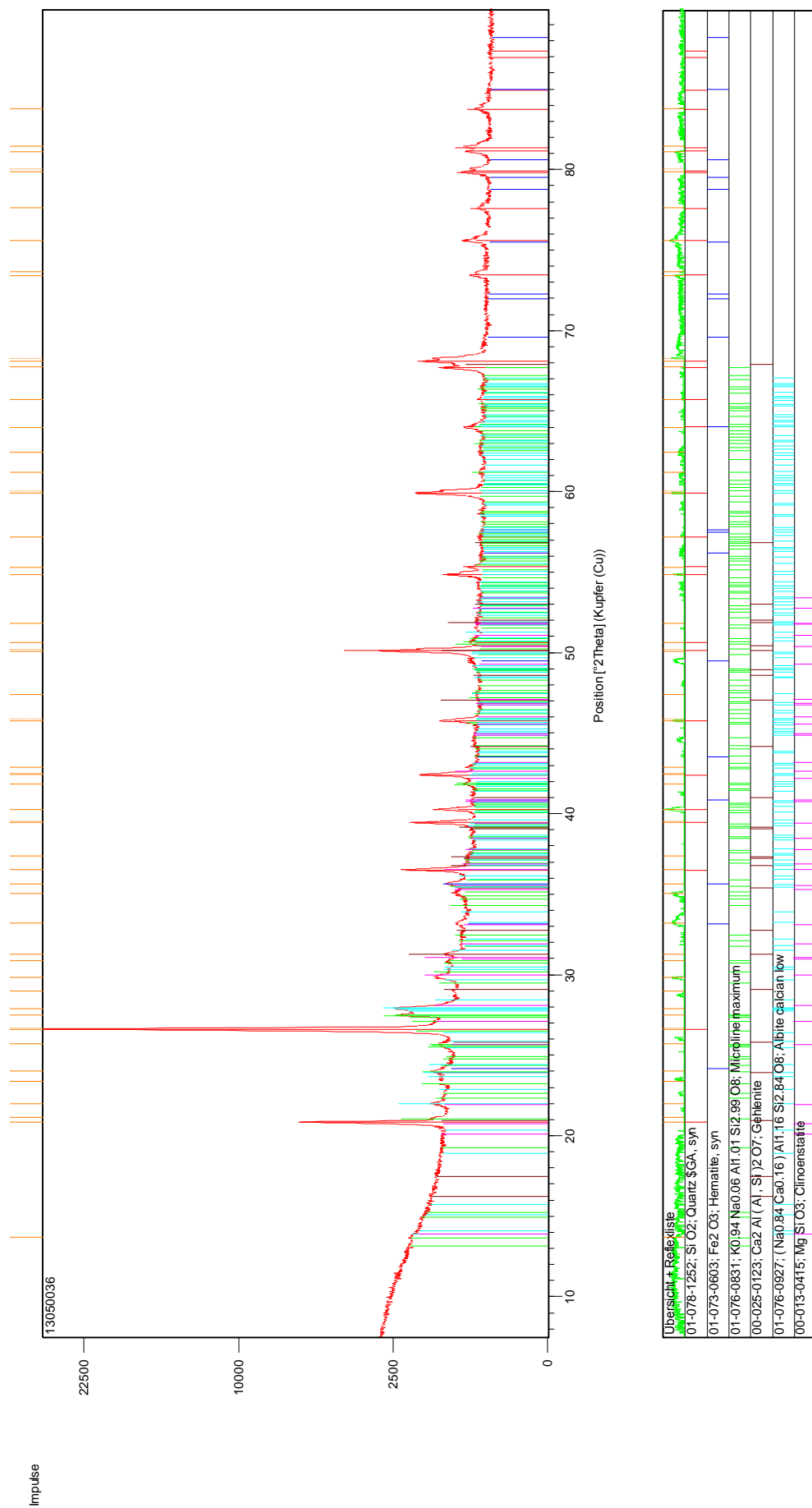


Рис. 5. Дифрактограма керамічної маси з непомеленого лесоподібного суглинка, випаленої при температурі до 800°C

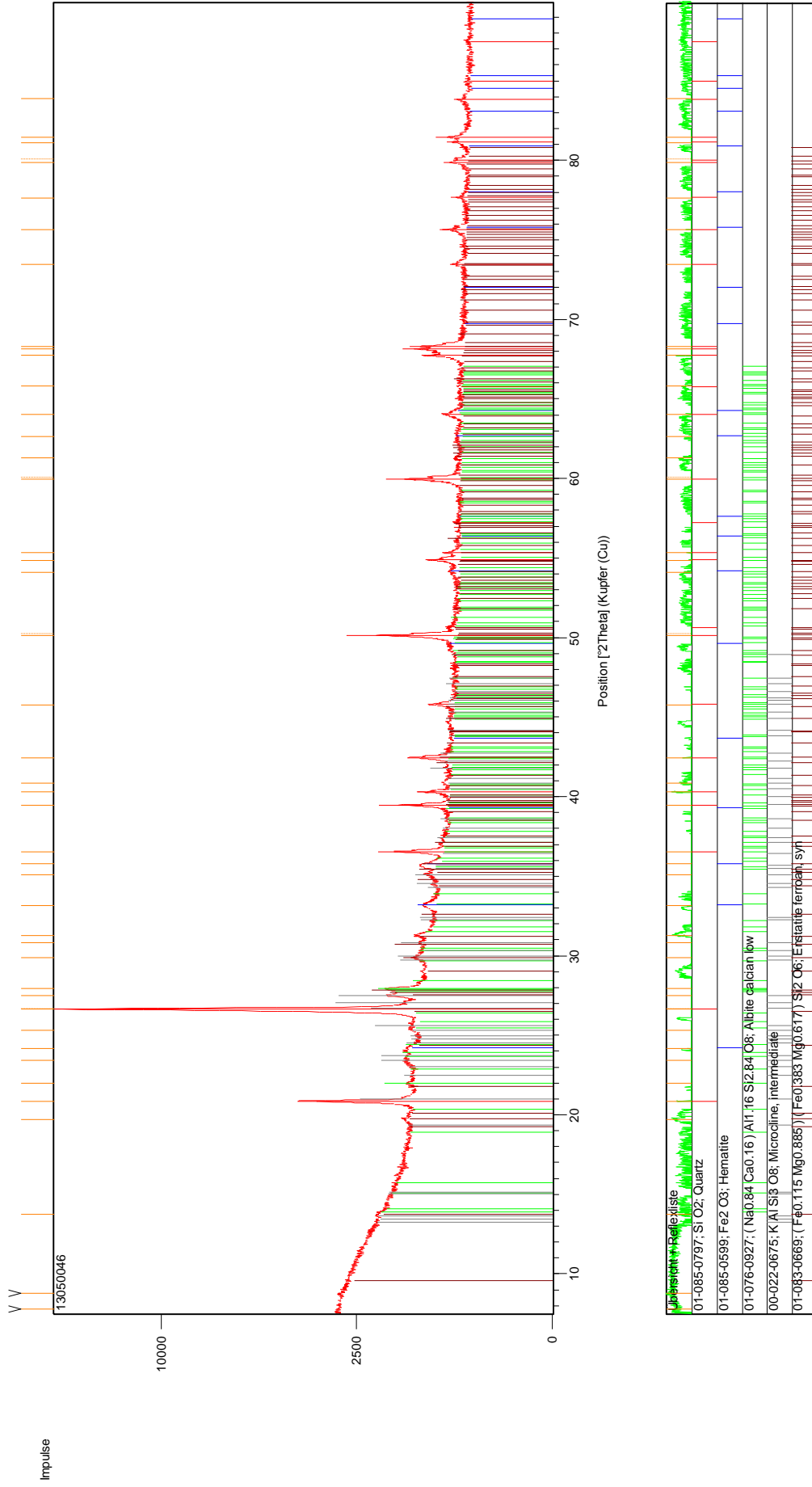


Рис. 6. Дифрактограма керамічної маси з помеленого впродовж півгодини лесоподібного суглинку, випаленої при температурі 800°C

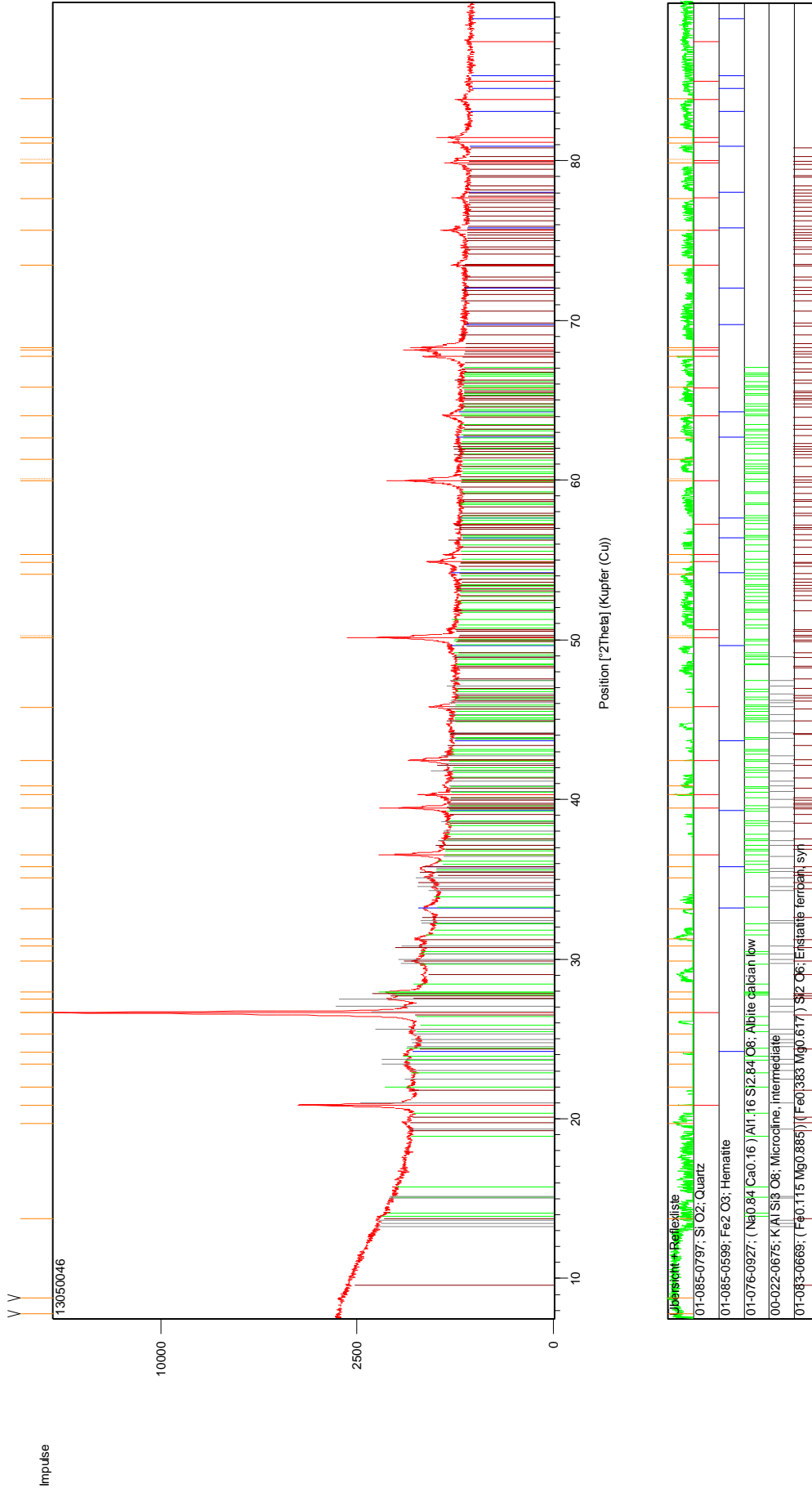


Рис. 7. Дифрактограма керамічної маси з помеленого протягом півгодини червоно-бурого суглинку, випаленої при 750°C

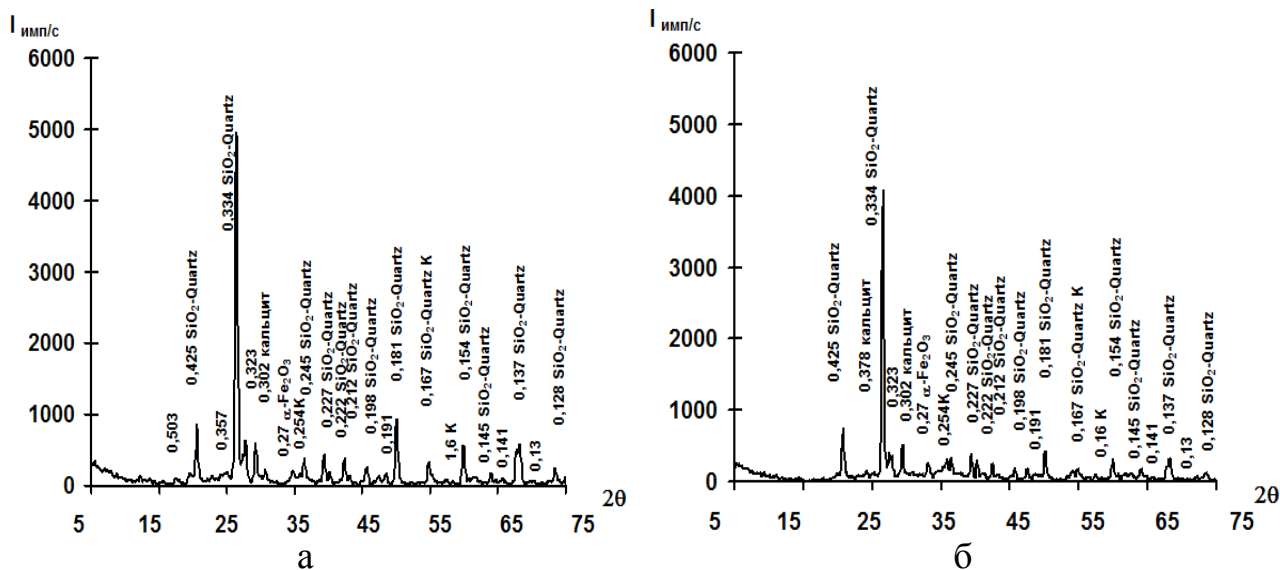


Рис. 8. Дифрактограма керамічного в'язучого, що вміщує суглинок та Na-Fe-вмісний червоний шлам:
а – непомелений; б – помелений упродовж 2,0 год.

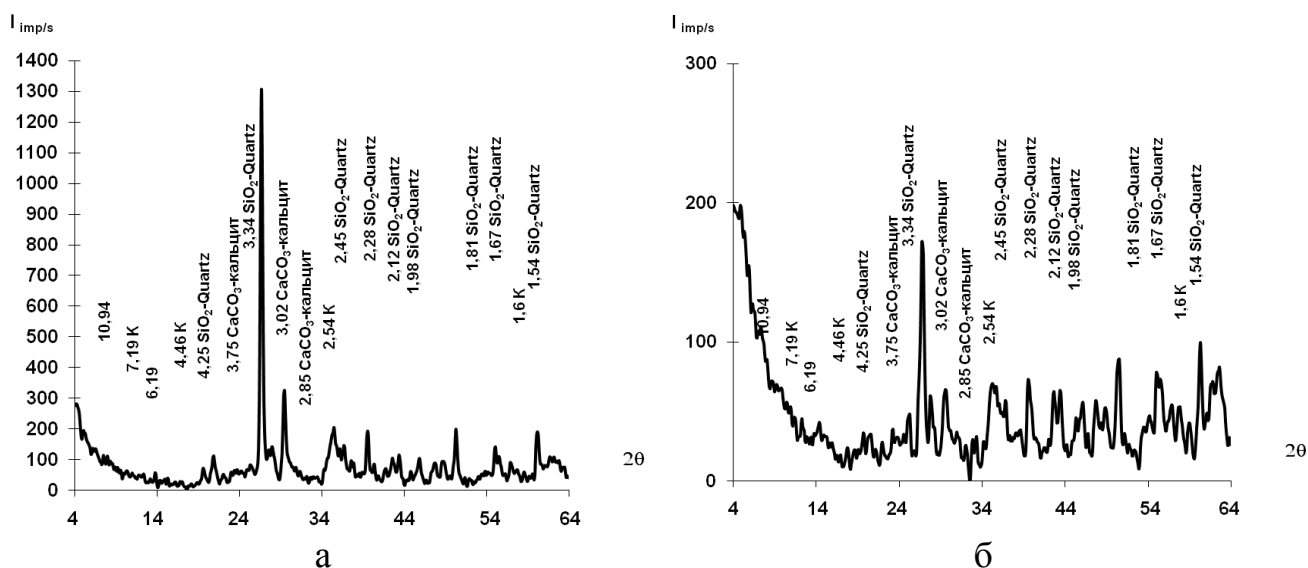


Рис. 9. Дифрактограма керамічного в'язучого, диспергованого спільно з Na-Fe-вмісним відходом газоочищення впродовж:
а – 0,5 год.; б – 2,0 год.

Проведені дослідження свідчать, що присутність гідроксил-іонів у процесі помелу впродовж двох годин інтенсифікує намел ультрадисперсних частинок при рН=10 на 12 %, а при рН=10,8 – на 18 %, гідрослюди – відповідно на 22 і 30 %; каолініту – на 30 і 45 % у порівнянні з механічною активацією.

Найбільше диспергування, як при механічній, так і при комплексній механохімічній активації, відбувається в зернах монтморилоніту, менше диспергуються зерна гідрослюди, та ще менше – зерна кремнезему. Це

зумовлено тим, що пакети монтморилоніту найслабше зв'язані між собою, оскільки ізоморфні заміщення Al^{3+} на Fe^{2+} , Mg^{2+} відбуваються в середньому октаедричному шарі, на відміну від гідрослюди, в якій ці заміщення відбуваються не тільки в октаедричному шарі, а й на зовнішніх, тетраедричних (Si^{4+} на Al^{3+}).

У монтморилоніту окремі кристали складаються з багатьох одиночних складних шарів. Оскільки такі складні пакети прилягають один до одного лише кремнеземистими листами, між ними вже немає гідроксильних зв'язків і вони утримуються разом тільки ван-дер-ваальсовими силами, які легко можуть розірватися, чим зумовлена легка розщеплюваність монтморилонітів на тонкі лусочки.

Для виявлення впливу Na-Fe-вмісних компонентів на температуру початку формування керамічного черепка проводили дилатометричні дослідження керамічних мас (рис. 10) та рентгенівські дослідження.

Аналізуючи дилатометричні криві на рисунках 4 та 10, видно, що процес інтенсивної усадки суглинків без помелу та додавання Na-Fe-вмісного компонента починається з $800^{\circ}C$ (крива 1). Диспергування суглинків інтенсифікує процес усадки починаючи з температур $550\text{--}600^{\circ}C$, в залежності від тривалості диспергування (рис. 4, криві 2, 3). При додаванні Na-Fe-вмісного компонента (рис. 10) процес інтенсивної усадки починається з $650^{\circ}C$ (крива 2), а при диспергуванні – з $500^{\circ}C$ (крива 3).

Формування керамічного черепка в стіновій кераміці, що зумовлює його міцність, відбувається в основному, в результаті спікання дисперсних, ультрадисперсних і мікрочастинок сировини за участю рідкої фази. Рідка фаза, кристалізуючись, виконує роль зв'язки.

У третьому розділі наведено приклади композиційної побудови керамічних мас, що були досліджені на основі теоретичного та експериментального обґрунтування зниження температури випалу стінової кераміки з використанням суглинків та побічних продуктів виробництва, а саме: система «суглинок – відходи вуглезбагачення – мул»; хімічно активована

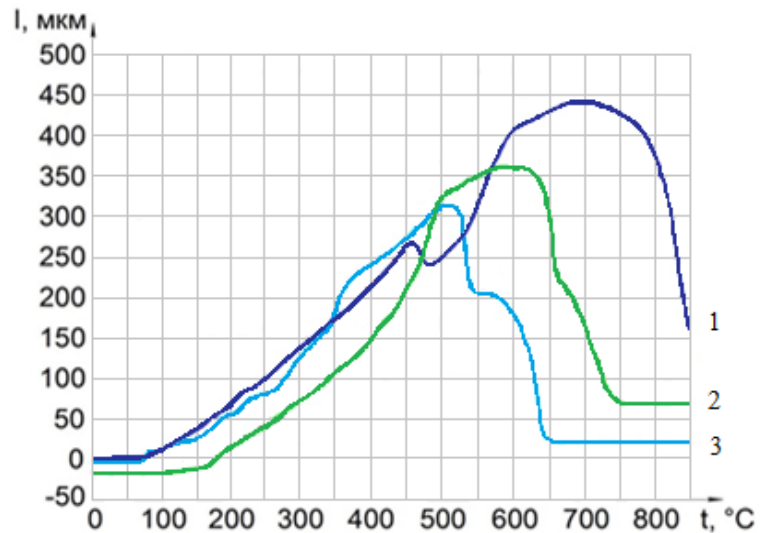


Рис. 10. Дилатометричні криві керамічних мас із суглинків:

- 1 – без помелу та без додавання Na-Fe-вмісного компонента;
- 2 – без помелу з додаванням 5 % Na-Fe-вмісного компонента;
- 3 – з помелом упродовж півгодини з додаванням 5 % Na-Fe-вмісного компонента.

система «побічні продукти збагачення ільменітової руди – мул – Na-Fe-вмісний відход газоочищення»; комплексно активована система «суглинок – мул – Na-Fe-вмісний відход газоочищення»; комплексно активована система «суглинок – відходи вуглезбагачення – Na-Fe-вмісний червоний шлам».

Дослідження першого виду суглинку показало, що він має достатньо гарний вміст оксиду алюмінію (до 18,4 %) та оксиду заліза до 11,3 % і тому немає необхідності в їх додатковому введенні. Доцільно його використовувати разом із мулом та відходами вуглезбагачення. Враховуючи наявність у мулі поверхнево-активних речовин, а також Na-Fe-вмісних компонентів, буде діяти хімічна активація в процесі спікання керамічної маси системи «суглинок – відходи вуглезбагачення – мул».

У процесі дослідження було виявлено, що введення мулу в кількості 30 % в сировинну суміш із суглинку знижує температуру випалу з 950 до 850°C при міцності матеріалу 14,8 МПа, а в сировинну суміш із відходів вуглезбагачення та мулу – з 1000 до 850–880°C при міцності матеріалу 17,5 МПа.

Рентгенофазовим та електронномікроскопічним методами аналізу встановлено, що зниження температури спікання за достатньої міцності матеріалу досягається за рахунок об'єднання мінеральних частинок у моноліт легкоплавкими сполуками у вигляді силікатів натрію та склофази.

Визначено вплив мулу на фізико-механічні властивості стінової кераміки на основі двокомпонентних керамічних мас, які дозволяють визначити інтервали складів сумішей, а також отримання ефективних та умовно-ефективних стінових керамічних виробів із заданими властивостями. Розроблено математичні моделі, що дозволяють оптимізувати склади трикомпонентних керамічних мас системи «суглинок – відходи вуглезбагачення – мул». Також розроблено математичні моделі, що дозволяють за заданої середньої щільності та міцності визначити температуру та термін випалу.

Встановлено, що введення в тонкомелену керамічну масу на основі відходів вуглезбагачення до 30 % мулу підвищує морозостійкість з 35 до 50 циклів та знижує коефіцієнт теплопровідності до 0,45–0,46 Вт/м·К при порожнистості цегли 25 %.

Проведеними дослідженнями встановлено, що побічні продукти збагачення ільменітової руди містять у своєму мінералогічному складі, мас. %: монтморилоніт – 52; каолінит – 26; польові шпати – 4,5; залізо- та титановмісні мінерали – 5. Вміст $\text{SiO}_{2\text{заг}}$ складає 62,5 %, Al_2O_3 – 30,45 %. За гранулометричним складом дана сировина відрізняється високою дисперсністю, вміст частинок, менших 140 мкм, складає 57,6 %. За числом пластичності 15,2 сировина належить до середньопластичних, повітряна усадка складає 6,8 %, вогнева – 1,9 %, загальна – 8,7 %. З отриманих результатів видно, що ця сировина може бути використана як основний глинистий компонент для виробництва стінової кераміки, до того ж вона не потребує додаткового диспергування, але необхідне введення сировини, що вміщує Na-Fe-компоненти, як таку доцільно вводити відходи газоочищення, тому що

вони, на відміну від червоних шламів, мають низький вміст оксиду алюмінію. Введення мулу сприятиме зниженню середньої щільності.

У результаті дослідження хімічно активованої системи «побічні продукти збагачення ільменітової руди – мул – Na-Fe-вмісні відходи газоочищення» були отримані математичні моделі, що адекватно описують залежності межі міцності при стисканні та середньої щільності стінової кераміки при зміні її складу. Для найбільш раціональних складів керамічних мас, що випалювалися при температурі 870°C, було встановлено підвищення міцності при стисканні до 20,6 МПа та зниженні середньої щільності до 1340 кг/м³. Рентгенофазовий аналіз даного матеріалу показав наявність кварцу, мональбіту

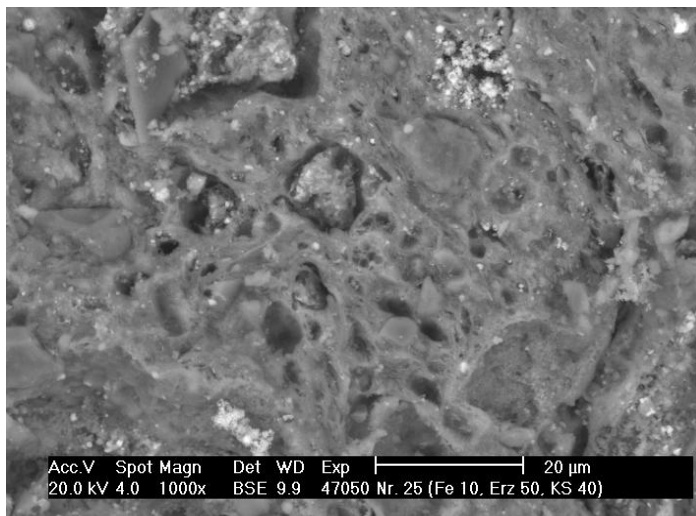


Рис. 12. Мікроструктура зразка керамічного матеріалу системи «побічні продукти збагачення ільменітової руди – мул – Na-Fe-вмісний компонент», випаленого при температурі 850°C

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, гематиту Fe_2O_3 , альбіту кальцієвого $(\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$, геленіту $(\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7))$, рутилу $(\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2)$, анатазу (TiO_2) (рис. 11). Мікроструктура отриманого матеріалу представлена, в основному, частинками розміром 5–20 мкм, між якими містяться дрібніші частинки розміром 0,5–2 мкм, матеріал має пори розміром 0,2–2 мкм (рис. 12). Методом ртутної порометрії встановлено, що з підвищенням температури випалу з 800 до 850°C відбувається збільшення кількості безпечних пор (менше 1 мкм) на 15 %.

Проводячи дослідження лесоподібних червоно-бурих суглинків, установили, що вони відрізняються малим вмістом оксиду алюмінію – 7,01–8,61 %, вміст оксиду заліза – 2,15–3,3 %, вміст SiO_2 складає 63,4–70,2 %. Тому для поліпшення їх властивостей доцільно робити механічне диспергування, а при введенні Na-Fe-вмісного компонента матиме місце хімічна активація, тобто ми отримуємо комплексно активовані системи «суглинок – мул – Na-Fe-вмісний відход газоочищення» та «суглинок – відходи вуглезбагачення – Na-Fe-вмісний червоний шлам».

За допомогою симплекс-решітчастого методу планування експерименту визначено математичні залежності міцності при стисканні стінової кераміки, отриманої при 870°C від співвідношення сировинних компонентів, які дозволили визначити раціональні склади керамічних мас.

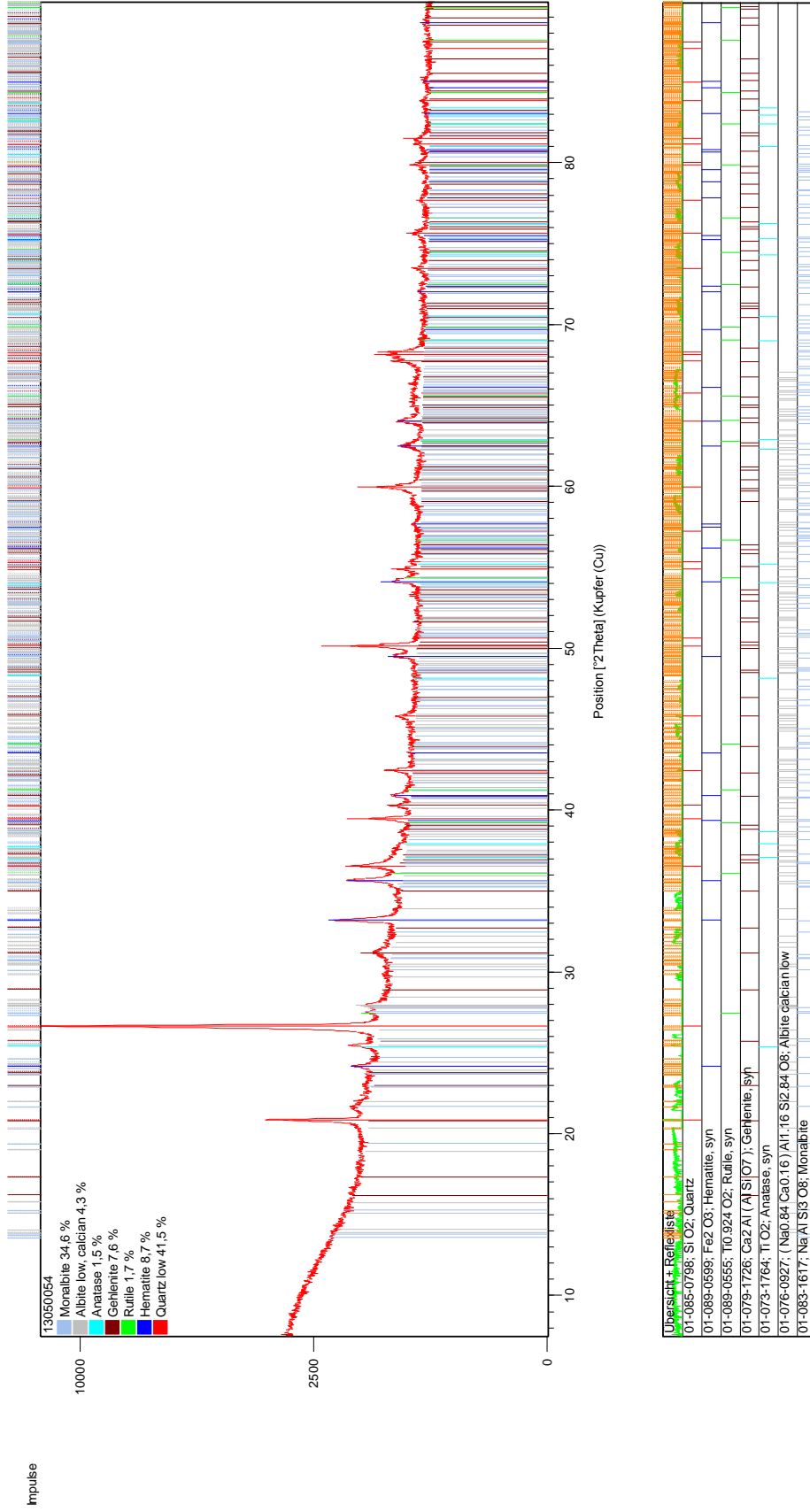


Рис. 11. Дифрактограма керамічного матеріалу, отриманого при температурі 870°C, який складається з відходів збагачення ільменітової руди, мулу та Na-Fe-вмісного відходу газоочищення

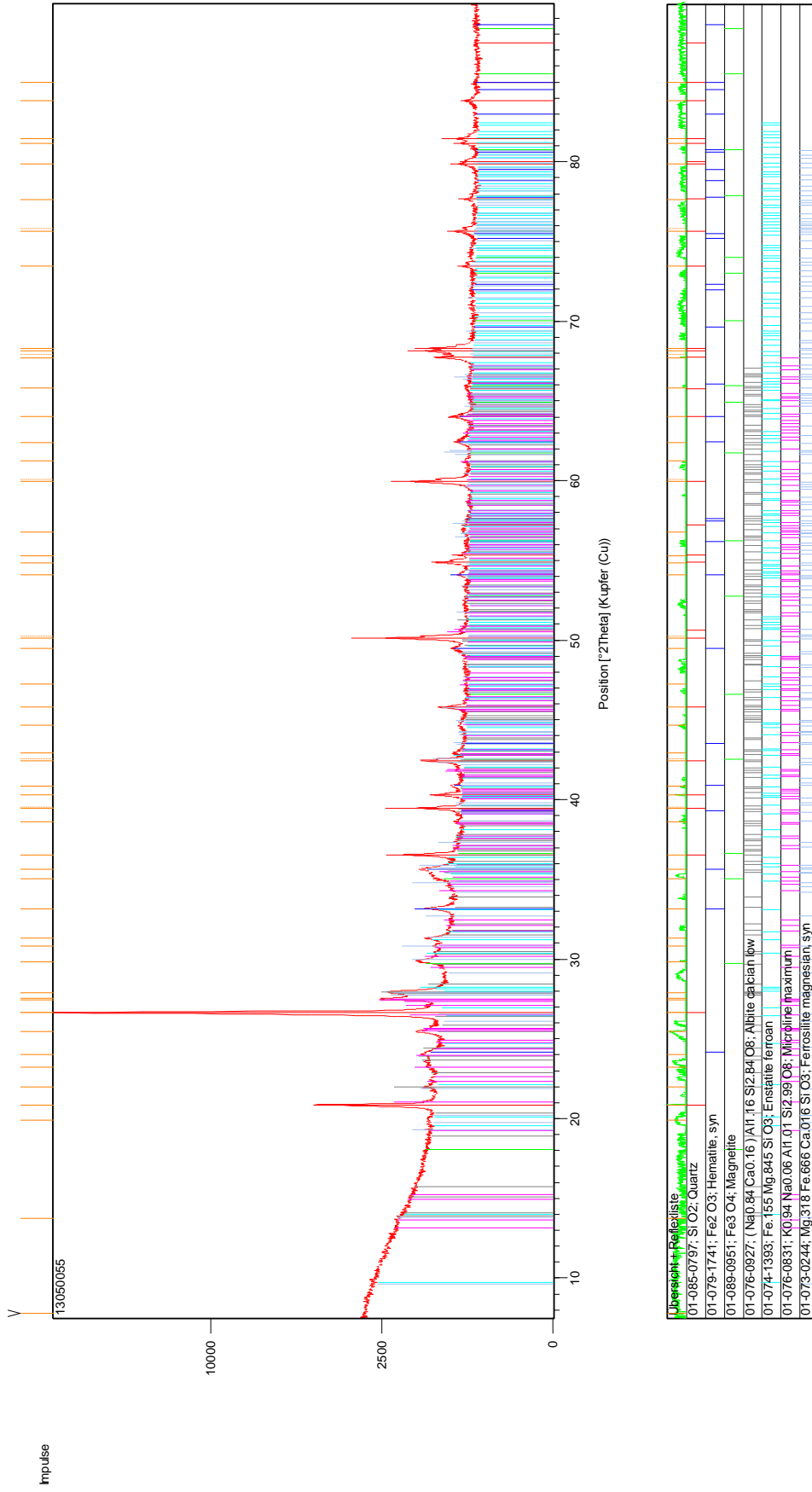


Рис. 13. Дифрактограма керамічного матеріалу, отриманого при температурі 850°C, який складається з сульфінку, мулу, Na-Fe-вмісного відходу газоочищення

Фізико-хімічними методами аналізу (РФА, РЕМ) визначено, що в процесі формування структури керамічного черепка флюсуючу дію в контактних зонах справляють сполуки, що містять катіони натрію, заліза, які зумовлюють інтенсивне утворення в них розплаву з подальшою кристалізацією при більш низьких температурах у вигляді феросиліту, егірину, альмандину (для системи «суглинок – відходи вуглезабагачення – Na-Fe-вмісний червоний шлам») та у вигляді альбіту, енстатиту, мікрокліну, феросиліту (для системи «суглинок – мул – Na-Fe-вмісні відходи газоочищення») (рис. 13). Мікроструктура отриманих матеріалів представлена на рис. 14.

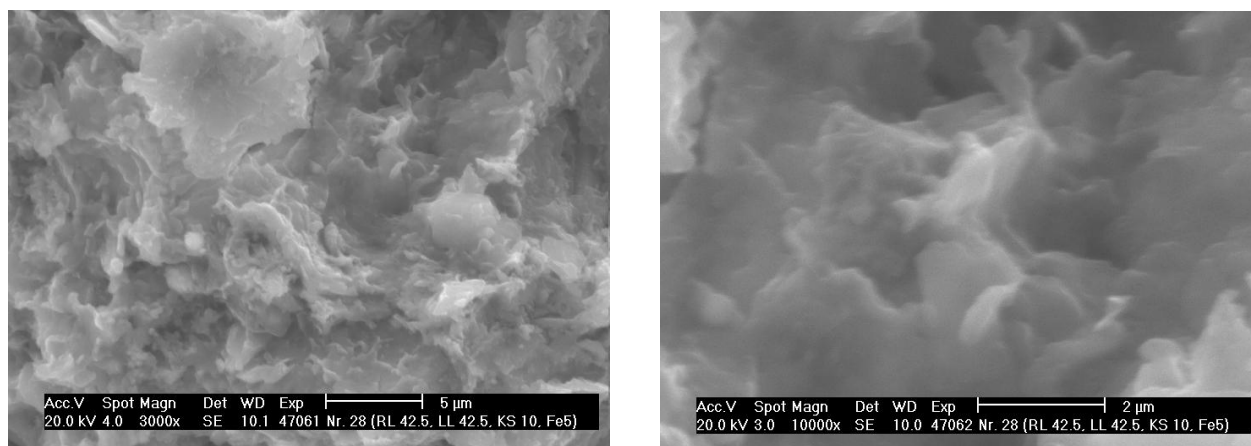


Рис. 14. Мікроструктура зразків керамічного матеріалу, випаленого при температурі 850°C, який складається з суглинку, мулу та Na-Fe-вмісного відходу газоочищення

У четвертому розділі наведено результати досліджень технологічних особливостей виготовлення стінової кераміки, отриманої при знижених температурах випалу для досліджуваних систем.

Під час дослідження системи «суглинок – відходи вуглезабагачення – мул» було виявлено, що у випадку введення до 30 % мулу інтенсифікуються процеси сушіння, знижується коефіцієнт чутливості до сушіння на 19–33 %.

Наведені на рис. 15 результати досліджень свідчать,

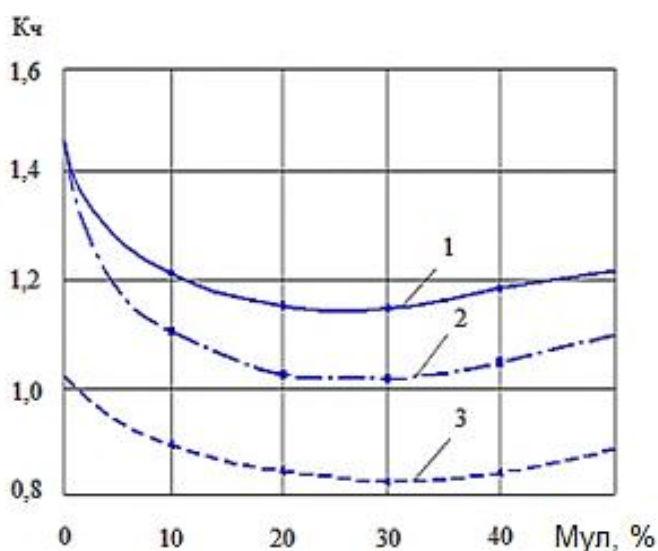


Рис. 15. Коефіцієнт чутливості ($K_{\text{ч}}$) до сушіння керамічних мас:
1 – із суглинку та відходів вуглезабагачення;
2 – із суглинку та мулу; 3 – із відходів вуглезабагачення та мулу.

що введення мулу в керамічну масу з суглинку знижує її коефіцієнт чутливості до сушіння, за А.Ф. Чижським, на 33 % з 1,5 до 1,0, і переводить її з середньочутливої в групу керамічних мас із низькою чутливістю. Введення 30 % мулу в керамічну масу з відходів вуглезбагачення, що є малочутливою до сушіння, знижує її коефіцієнт чутливості на 19 %, з 1,05 до 0,85. Виявлено, що введення мулу в сировинну суміш із суглинку або відходів вуглезбагачення збільшує вологовіддачу та інтенсифікує процес сушіння без утворення тріщин.

Дослідження хімічно активованої системи «побічні продукти збагачення ільменітової руди – мул – Na-Fe-вмісні відходи газоочищення» показали, що пластична міцність, в основному, залежить від кількості вільної води та знижується в 4–5 разів у випадку підвищення вологості керамічних мас із 13 до 18 %. Оптимальна формувальна вологість сирцю складає 17–18 %, пластична міцність при питомому тиску пресування в 3,5 МПа складає не менше 1,82 МПа, що є достатнім для його садки на під випалювальної вагонетки.

Проведеними дослідженнями для комплексно активованих систем було встановлено оптимальні технологічні параметри формування стінових керамічних мас: формувальна вологість складає 16–17 %, питомий тиск – не менше 2–3 МПа, пластична міцність сирцю при цьому тиску складає не менше 1,5 МПа.

У п'ятому розділі наведено технологічні рішення виробництва стінової керамічної цегли при знижених температурах випалу та розраховано їх техніко-економічну ефективність.

Результати проведених досліджень щодо сумісного використання мулу та відходів вуглезбагачення підтверджені випуском дослідно-промислової партії керамічної цегли марки 125 і 150, морозостійкістю 35, 50 циклів, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови». Розрахований економічний ефект від використання мулу у виробництві керамічної цегли становить 525,5 грн. на 1000 шт. цегли. Економія природної сировини складає від 30 до 100 %.

Дослідно-промислові випробування розроблених складів керамічних мас для комплексно активованих систем на основі суглинків, відходів вуглезбагачення, мулу та Na-Fe-вмісного компоненту (червоного шламу, відходу газоочищення), проведені на ПАТ «Новоолександрівський цегельний завод», підтвердили достовірність лабораторних досліджень. Отримано керамічну цеглу марок 150–200 середньої щільності 1400–1600 кг/см³. Тривалість режиму випалу зменшено на 20 %. Розрахований річний економічний ефект складає 293,2 грн. на 1000 шт. цегли.

При повній заміні природної сировини на відходи виробництва отримана цегла марок 100, 200, морозостійкістю 25 та 35 циклів, що відповідає ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови». Розрахований економічний ефект складає 302,70 грн. на 1000 шт. цегли.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішена науково-прикладна проблема зниження температури випалу стінової кераміки шляхом розробки фізико-хімічних основ виготовлення низьковипалювальної стінової кераміки за рахунок модифікації активованої алюмосилікатної сировини Na-Fe-вмісними сполуками. Основні положення теоретичних і експериментальних досліджень сформульовані таким чином:

1. Розроблені фізико-хімічні основи виготовлення низьковипалювальної стінової кераміки базуються на закономірностях проходження твердофазових реакцій і реакцій за участю рідкої фази. У запропонованих керамічних масах між тугоплавкими частинками розташовані активовані алюмосилікатні частинки ультрадисперсного розміру, між якими знаходяться Na-Fe-вмісні сполуки, що сприяють утворенню низькотемпературних евтектичних розплавів в багатокомпонентних оксидних системах: $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, що обумовлює зниження температури випалу.

2. Виявлені закономірності впливу сумісної дії механохімічної активації алюмосилікатної сировини природного та техногенного походження і додавання Na-Fe-вмісних добавок техногенного походження на процеси випалу стінових керамічних матеріалів. Вміст ультрадисперсних частинок, а також кількість комплексів катіонів натрію та заліза на поверхні ультрадисперсних і мікрочастинок сировинної суміші підвищується на 13–16 % у порівнянні з механічною активацією. При цьому в процесі формування структури в контактних зонах за участю флюсуючої дії Na-Fe-вмісних сполук спостерігається інтенсивне утворення в них евтектичних розплавів з подальшою кристалізацією при більш низьких температурах. Це дозволяє знизити температуру випалу цегли-сирця з 950–970°C до 850–870°C. За результатами рентгенівського аналізу після випалу при температурі 750–800°C в зразках з механічно диспергованої сировини, а також у присутності Na-Fe-вмісних компонентів утворюються сполуки більш складного складу, такі як фероенстатит $(\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,885})(\text{Fe}_{0,383}\text{Mg}_{0,617})\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{K}(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$, піроксен $(\text{Mg}_{0,922}\text{Fe}_{0,078})(\text{Ca}_{0,718}\text{Na}_{0,282}\text{Fe}_{0,021})$, порівняно з неактивованими сировинними масами.

3. В досліджуваних низьковипалювальних системах керамічних мас фізико-хімічними методами аналізу (РФА, РЕМ) визначено, що в процесі формування структури керамічного черепку флюсуючу дію в контактних зонах здійснюють сполуки, які містять катіони натрію, заліза, що обумовлюють інтенсивне утворення в них розплавів з подальшою кристалізацією при більш низьких температурах у вигляді феросиліту, егірину, альмандину (для системи «суглинок – відходи вуглезабагачення – Na-Fe-вмісний червоний шлам») у вигляді альбіту, енстатиту, мікрокліну, феросиліту (для системи «суглинок – мул – Na-Fe-вмісний відход газоочищення»), мональбіту, альбіту кальцієвого, геленіту (для системи «побічні продукти збагачення ільменітової руди – Na-Fe-вмісний відход газоочищення»). Мікроструктура отриманих матеріалів

представлена, в основному, частинками розміром 5–20 мкм, між якими знаходяться дрібні частинки розміром 0,4–2 мкм, що контактують через містки.

4. Для композиційно збудованих систем керамічних мас досліджено та встановлено закономірності зміни фізико-механічних властивостей в залежності від співвідношення та виду компонентів:

- встановлено, що в системі керамічних мас «суглинок – відходи вуглезабагачення – мул» при введенні мулу в кількості 30 % в сировинну суміш із суглинку знижується температура випалу з 950 до 850°C при міцності матеріалу 14,8 МПа, а в сировинну суміш із відходів вуглезабагачення – з 1000°C до 850–870°C при міцності матеріалу 17,5 МПа, морозостійкість підвищується з 35 до 50 циклів та знижується теплопровідність з 0,7 до 0,45–0,46 Вт/м·К;

- виявлено, що в системі «побічні продукти збагачення ільменітової руди – мул – Na-Fe-вмісний відход газоочищення» при повній заміні природної сировини при температурі випалу 870°C можливо отримання стінової кераміки міцністю 20 МПа та середньою щільністю 1350 кг/м³;

- методом ртутної порометрії встановлено, що з підвищенням температури випалу керамічних мас запропонованих систем з 800 до 850°C відбувається підвищення на 15 % кількості безпечних пор (розміром менше 1 мкм).

5. В результаті досліджень технологічних особливостей розроблених систем було встановлено, що в системі «суглинок – відходи вуглезабагачення – мул» при введенні мулу, що вміщує ПАР, в керамічну масу на основі суглинку знижується її коефіцієнт чутливості до сушіння на 33 %, а в сировинну суміш із відходів вуглезабагачення – на 19 %.

Визначено оптимальні технологічні параметри формування: в системах «побічні продукти збагачення ільменітової руди – мул – Na-Fe-вмісний відход газоочищення» оптимальна формувальна вологість сирцю складає 17–18 %, питомий тиск пресування – 3,5 МПа; в системах «суглинок – відходи вуглезабагачення – Na-Fe-вмісний червоний шлам» і «суглинок – мул – Na-Fe-вмісний продукт газоочищення» оптимальна формувальна вологість складає 16–17 %, питомий тиск пресування 2–3 МПа.

6. Розроблені технологічні рішення виробництва стінової керамічної цегли при знижених температурах випалу на основі природної і техногенної сировини, марок 100–200, середньої щільності 1350–1600 кг/м³, морозостійкістю 25–50 циклів і проведена дослідно-промислова перевірка результатів досліджень. Отримана керамічна цегла відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови».

Розрахункова техніко-економічна ефективність використання розроблених рішень, у залежності від сировини та марки цегли, складає від 293 грн. до 525 грн. на 1000 шт. цегли. Економія природної сировини складає від 30 до 100 %.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Стеновые керамические изделия с использованием осадков сточных вод: монография / [Н. Д. Андрийчук, О. А. Зорина, Л. И. Рисухин, М. В. Пилавов, В. Н. Тихонов, А. П. Погостнов, А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Н. В. Шпирько]. – Луганск : Изд-во ВНУ им. Владимира Даля, 2012. – 128 с.
2. Сторчай Н. С. Технологічні основи формування техногенних відходів, в склад яких входять s,-р,-d-елементи та їх використання в екоматеріалознавстві / В. І. Большаков, А. П. Приходько, Л. С. Савін, Ю. Д. Баранов, Ю. Л. Савін, Н. С. Сторчай // Строительство, материаловедение, машиностроение. Серия: Инновационные технологии жизненного цикла объектов жилищно-гражданского, промышленного и транспортного назначения. – Днепропетровск: ПГАСА, 2008. – Вып. 47. – С. 108–128.
3. Сторчай Н.С. Нанотехнологии: состояние, направления и тенденции развития в производстве строительных материалов / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБА, 2009. – № 9. – С. 12–19.
4. Сторчай Н. Научно-технический подход использования минеральных дисперсных систем техногенного происхождения / В. Большаков, А. Приходько, Л. Савин, Н. Сторчай, А. Дзюбан // Theoretical foundations of civil engineering. – Warsaw: WUT, 2009. – Vol. 17. – P. 547–550.
5. Сторчай Н. С. Науково обґрунтований підхід до використання техногенних відходів у виробництві будівельних матеріалів / А. П. Приходько, Л. С. Савін, В. О. Єрьоменко, Н. С. Сторчай, Д. О. Маляр, Д. В. Кононов // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБА, 2010. – № 2–3. – С. 17–23.
6. Сторчай Н. С. Науково-обґрунтоване використання сировини техногенного походження в технології виробництва будівельних матеріалів / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Д. О. Маляр, Д. В. Кононов, Г.М. Гришко // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА, ХОТВ АБУ, 2010. – Вип. 59. – С. 208–213.
7. Сторчай Н. С. Эффективность применения техногенных минеральных систем / А. П. Приходько, В. А. Еременко, Н. С. Сторчай, Д. О. Маляр, Д. В. Кононов, Е. А. Энвальт, А. Н. Гришко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2010. – Вип. 39. – С. 162–168.
8. Сторчай Н. С. Научно-обоснованная перспектива использования вторичных продуктов производства / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Д. О. Маляр, Д. В. Кононов, Е. А. Энвальт // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка: ДонНАБА, 2010. – Вип. 2010-5(85), т. II. – С. 433–442.
9. Сторчай Н. С. Ефективне використання активних мінеральних пуцоланових добавок / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Д. О. Маляр, Д. В. Кононов, А. С. Ломакіна // Строительство, материаловедение,

машиностроение. Серия: Безопасность жизнедеятельности. – Днепропетровск: ПГАСА, 2010. – Вып. 52. – С. 154–161.

10. Сторчай Н. С. Оценка тепловой эффективности осадков сточных вод и отходов углеобогащения при обжиге стеновой пористой керамики / Н. С. Сторчай, О. А. Зорина // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБА, 2011. – № 1–2. – С. 18–21.

11. Сторчай Н. С. Исследование красных шламов с целью их применения в технологии строительных материалов / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Е. А. Энвальт, А. А. Сыщенко, А. А. Климентьева // Строительство, материаловедение, машиностроение. Серия: Стародубовские чтения. – Днепропетровск: ПГАСА, 2011. – Вып. 58. – С. 569–574.

12. Сторчай Н. С. Пористая стеновая керамика с добавкой осадков сточных вод полифункционального действия / Н. С. Сторчай, О. А. Зорина // Строительство, материаловедение, машиностроение. – Днепропетровск: ПГАСА, 2011. – Вып. 58. – С. 666–674.

13. Сторчай Н. С. Обоснование экологической безопасности утилизации осадков канализационных сточных вод в керамических стеновых материалах / Н. С. Сторчай, О. А. Зорина // Строительство, материаловедение, машиностроение. Серия: Создание высокотехнологических социоэкокомплексов в Украине на основе концепции сбалансированного (устойчивого) развития. – Днепропетровск: ПГАСА, 2011. – Вып. 60. – С. 171–176.

14. Сторчай Н. Эффективность применения красных шламов в технологии строительных материалов / А. Приходько, Н. Сторчай, Е. Энвальт, А. Климентьева, А. Гришко, А. Сыщенко // Theoretical foundations of civil engineering. – Warsaw: WUT, 2011. – Vol. 19. – P. 425–428.

15. Сторчай Н. С. Исследование низкокачественного сырья и техногенных отходов промышленности с целью их применения при производстве керамического кирпича / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Ю. Н. Вечер, Д. В. Кононов, Б. В. Богданов // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБА, 2012. – № 7–8. – С. 16–24.

16. Сторчай Н. С. Исследование седиментационных свойств суглинка и техногенных отходов промышленности с целью их применения при производстве керамического кирпича / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Ю. Н. Вечер, Д. В. Кононов, Б. В. Богданов // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБА, 2012. – № 10. – С. 17–27.

17. Сторчай Н. Исследование сырья техногенного происхождения с целью использования в технологии строительных материалов / А. Приходько, Н. Сторчай, А. Дзюбан, Е. Энвальт, Д. Маляр, А. Климентьева, А. Сыщенко, Д. Кононов // Theoretical foundations of civil engineering. – Warsaw: WUT, 2012. – Vol. 20. – P. 467–472.

18. Сторчай Н. С. Влияние комплексной механо-химической активации на формовочные свойства сырьевой смеси / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Ю. Н. Вечер, Д. В. Кононов, Р. В. Богданов // Строительство, материаловедение, машиностроение. Серия: Стародубовские чтения. – Днепропетровск: ПГАСА, 2013. – Вып. 67. – С. 229–236.

19. Сторчай Н. С. Керамический материал с применением техногенных минеральных систем / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Ю. Н. Вечер, Р. В. Богданов // Строительство, материаловедение, машиностроение. Серия: Создание высокотехнологических экокомплексов в Украине на основе концепции сбалансированного (устойчивого) развития. – Днепропетровск: ПГАСА, 2013. – Вып. 68. – С. 286–294.

20. Сторчай Н. Теоретические предпосылки снижения температуры обжига и повышения прочности стенового материала при активации сырья / А. Приходько, Н. Шпирько, Н. Сторчай, Д. Кононов, А. Гришко, Ю. Вечер, Р. Богданов // Theoretical foundations of civil engineering. – Warsaw: WUT, 2013. – Vol. 21. – P. 523–530.

21. Сторчай Н. Керамічна цегла на основі органо-мінеральних, луго- та залізовмісних систем / М. Шпирько, Н. Сторчай, Г. Гришко // Theoretical foundations of civil engineering. – Warsaw: WUT, 2014. – Vol. 22. – P. 87–92.

22. Сторчай Н. С. Стеновый материал с применением техногенного сырья / Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Ю. Н. Вечер, Р. В. Богданов // Проблемы современной науки. – Ставрополь: Логос, 2013. – Вып. 9. – С. 166–173.

23. Storchai N. S. Integrated use of industrial wastes in building materials / N. V. Shpyrko, N. S. Storchai, O. A. Zorina, H. N. Hryshko, J. N. Vecher // Nauka i studia. – Przemysł: Sp. z o.o. «Nauka i studia», 2013. – NR 35(103). – P. 35–42.

24. Сторчай Н. С. Оптимизация режима обжига керамических стеновых материалов / Н. В. Шпирько, О. А. Зорина, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Д. О. Маляр, Д. В. Кононов // Научно-теоретический и практический журнал Оралдын гылым жаршысы. Серия: Технические науки. – Уральск: Уралнаука, 2014. – Вып. 12 (91). – С. 60–66.

25. Сторчай Н. С. Влияние механохимической активации на температуру обжига керамического стенового материала / Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, Р. В. Богданов, А. Н. Гришко // Проблемы современной науки. – Ставрополь: Логос, 2014. – Вып. 14. – С. 44–54.

26. Сторчай Н. С. Использование шламов Вольногорского горно-металлургического комбината в производстве строительных материалов с целью улучшения экологической обстановки в Украине / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Д. О. Маляр, Д. В. Кононов, Е. А. Энвальт // Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України: VI всеукр. наук.-практ. конф., 9–10 грудня 2010 р.: матеріали конф. – Запоріжжя: ЗДІА, 2010. – С.191–193.

27. Сторчай Н. С. Получение керамических материалов на основе техногенного сырья / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко,

Ю. Н. Вечер // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: междунар. науч.-техн. конф., 22–23 нояб. 2012 г.: материалы конф. – Минск: БГТУ, 2012. – Ч. 1. – С. 64–68.

28. Сторчай Н. С. Получение высокомарочного керамического кирпича с использованием отходов промышленности / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Д. В. Кононов, Ю. Н. Вечер // Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві: міжнар. наук.-практ. конф., 11–12 квітня 2013 р.: матеріали конф. – Одеса: ОДАБА, 2013. – С. 233–239.

29. Сторчай Н. С. Влияние добавок осадков сточных вод на фазовый состав и прочность керамических изделий / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, О. А. Зорина, А. П. Погостнов, А. Н. Гришко, Р. В. Богданов // Низькоенергоємні в'язучі, бетони і розчини: міжнар. наук.-техн. семінар, 30–31 жовтня 2013 р.: матеріали семінару. – Рівне: НУВГП, 2013. – С. 382–392.

30. Пат. 79028 Україна, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення керамічних виробів / Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Кононов Д. В., Гришко Г. М.; заявники і патентовласники: Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Кононов Д. В., Гришко Г. М. – № у 2012 11222; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7. – 6 с.

31. Пат. 79029 Україна, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення стінових матеріалів / Приходько А. П., Шпирько М. В., Савін Л. С., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М.; заявники і патентовласники: Приходько А. П., Шпирько М. В., Савін Л. С., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М. – № у 2012 11227; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7. – 4 с.

32. Пат. 79030 Україна, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення стінових матеріалів / Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М., Зоріна О. А.; заявники і патентовласники: Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М., Зоріна О. А. – № у 2012 11229; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7. – 6 с.

33. Пат. 79034 Україна, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення керамічних виробів / Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Кононов Д. В., Гришко Г. М.; заявники і патентовласники: Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Кононов Д. В., Гришко Г. М. – № у 2012 11309; заявл. 01.10.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7. – 6 с.

АНОТАЦІЯ

Сторчай Н.С. Фізико-хімічні основи виготовлення модифікованої стінової кераміки при знижених температурах випалу. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. – Державний вищий

навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» Міністерства освіти і науки України, Дніпропетровськ, 2015.

У дисертаційній роботі подані теоретичні та експериментальні дослідження з отримання стінової кераміки при знижених температурах випалу на основі активованої алюмосилікатної сировини, модифікованої Na-Fe-вмісними сполуками.

На основі аналізу науково-технічної літератури і попередньо проведених експериментів обґрунтовано вибір модифікаторів та створення необхідних умов для зниження температури випалу стінової кераміки з 970 до 850–870°C і досліджено механізми впливу.

Виконано композиційну побудову систем керамічних мас із зниженою температурою випалу та експериментально встановлено закономірності впливу модифікаторів на фізико-механічні властивості, технологічні особливості виготовлення стінової кераміки. Досліджено процеси структуроутворення.

На основі розроблених складів отримана керамічна цегла марок 100–200, середньої щільності 1350–1600 кг/м³, з морозостійкістю 25–50 циклів. Економія природної сировини становить від 30 до 100 %.

Наведено результати дослідно-промислових випробувань і техніко-економічні показники розроблених стінових матеріалів.

Ключові слова: стінова кераміка, алюмосилікатні системи, механічне диспергування, активація, модифікатори, легкоплавкі евтектики, низькотемпературний випал.

АННОТАЦИЯ

Строчай Н. С. Физико-химические основы изготовления модифицированной стеновой керамики при пониженных температурах обжига. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры» Министерства образования и науки Украины, Днепропетровск, 2015.

В диссертационной работе представлены теоретические и экспериментальные исследования получения стеновой керамики при пониженных температурах обжига за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями.

Разработанные физико-химические основы получения низкообжиговой стеновой керамики базируются на закономерностях прохождения твердофазных реакций и реакций с участием жидкой фазы. В предложенных керамических массах между тугоплавкими частицами расположены активированные алюмосиликатные частицы ультрадисперсного размера, между которыми находятся Na-Fe-содержащие соединения, что способствует образованию низкотемпературных эвтектических расплавов в многокомпонентных оксидных системах: $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$,

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, что обуславливает снижение температуры обжига.

Выявлены закономерности влияния совместного действия механохимической активации алюмосиликатного сырья природного и техногенного происхождения с добавлением Na-Fe-содержащих добавок техногенного происхождения на процессы обжига стеновых керамических материалов. Это позволяет снизить температуру обжига кирпича-сырца с 950–970 до 850–870°C.

В исследуемых низкообжиговых системах керамических масс физико-химическими методами анализа (РФА, РЭМ) определено, что в процессе формирования структуры керамического черепка флюсующее действие в контактных зонах оказывают соединения, содержащие катионы натрия, железа, обуславливающие интенсивное образование в них расплавов с последующей кристаллизацией при более низких температурах в виде ферросилилита, эгерина, альмандина (для системы «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам») и в виде альбита, энстатита, микроклина, ферросилита (для системы «суглинок – ил – Na-Fe-содержащий продукт газоочистки»), мональбита, альбита кальциевого, геленита (для системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки»). Микроструктура полученных материалов представлена, в основном: частицами размером 5–20 мкм, между которыми находятся мелкие частицы размером 0,4–2 мкм, контактирующими через мостики; пораами размером 0,2–2 мкм.

Для композиционно построенных систем керамических масс исследованы и установлены закономерности изменения физико-механических свойств в зависимости от соотношения и вида компонентов.

Исследованы технологические особенности разработанных систем, определены оптимальные технологические параметры формования: оптимальная формовочная влажность и удельное давление прессования.

Разработаны технологические решения производства стенового керамического кирпича при пониженных температурах обжига на основе природного и техногенного сырья, марок 75–200, средней плотностью 1350–1600 кг/м³, морозостойкостью 25–50 циклов и проведена опытно-промышленная проверка результатов исследований. Полученный керамический кирпич соответствует требованиям ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Кирпич и камни рядовые и лицевые. Технические условия». Экономия природного сырья составляет от 30 до 100 %.

Ключевые слова: стеновая керамика, алюмосиликатные системы, механическое диспергирование, активация, модификаторы, легкоплавкие эвтектики, низкотемпературный обжиг.

SUMMARY

Storchay N. S. Physical and chemical bases of producing the modified wall ceramics at the lowered temperatures of burning. – On rights of a manuscript.

The thesis for the scientific degree of Doctor of Technical Sciences by the speciality 05.23.05 – building materials and items. – State Higher Educational Establishment «Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture» of Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipropetrovsk, 2015.

Theoretical and experimental research of producing wall ceramics at the lowered burning temperature on the basis of the mechanically activated silica-alumina raw material, modified by Na-Fe-containing compounds is presented.

The modifiers choice and creation of necessary conditions reasonable for the decline of burning temperature (from 970 to 850–870°C) of wall ceramics and the influence mechanism has been investigated on the base of analysis of scientific and technical literature and preliminary conducted experiments.

The composition construction of the ceramic masses systems at a lowered temperature of burning has been performed, conformities to law of influence of modifiers are experimentally set on physical and mechanical properties, technological features of making of wall ceramics. Processes of gelation of wall ceramics have been investigated.

Consistent pattern of durability change and average density of low calcined wall ceramics depending on correlation of components of the ceramic masses have been defined. On the basis of offered compositions it is possible to obtain a ceramic brick of brand 100–200, with average density 1350–1600 kg/m³, and with frost-resistance up to 25–50 cycles and natural raw material economy from 30 to 100 %.

The experimental and industrial test results as well as technical and economic indexes of developed wall materials have been listed.

Keywords: wall ceramics, silica-alumina systems, mechanical dispergating, activating, modifiers, fusible eutectic, low temperature burning.

Підписано до друку 11.01.2016 р. Формат 60x90x16
Папір письмов. Гарнітура Times. Друк RISO.
Ум. друк. арк. 1,7. Тираж 100 прим. Замовлення № 342

Видано «Поліграфцентр» ФО-П Кучугурний Ю.М.
м. Дніпропетровськ, вул. Леніна, 11
E-mail: dnepr-2009@yandex.ru
тел.: (056) 735-50-08