

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
«ПРИДНЕПРОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ
СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ»**

На правах рукописи



СТОРЧАЙ НАДЕЖДА СТАНИСЛАВОВНА

УДК 691.421:666.3

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ
ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОБЖИГА**

05.23.05 – строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант

Приходько Анатолий Петрович,

доктор технических наук,

профессор

Днепропетровск – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1 СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	12
1.1 Стеновая керамика и особенности технологии производства.....	12
1.2 Физико-химические процессы формирования керамического черепка стеновой керамики.....	16
1.3 Факторы, влияющие на температуру обжига стеновой керамики.....	21
1.4 Научная гипотеза, цель и задачи исследований.....	52
РАЗДЕЛ 2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ.....	54
2.1 Предпосылки использования модификаторов в производстве стеновой керамики.....	54
2.2 Влияние дисперсности керамических масс на интенсивность протекания твердофазных реакций	89
2.3 Роль Na-Fe-содержащих компонентов в формировании эвтектических расплавов в керамических массах	104
2.4 Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику спекания керамических масс.....	140
Выводы по разделу 2.....	147
РАЗДЕЛ 3 ПРИМЕРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОСТРОЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ СПЕКАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА.....	150
3.1 Исследование системы «суглинок – отходы углеобогащения – ил».....	150
3.1.1 Физико-механические свойства.....	151
3.1.2 Определение рациональных составов.....	154
3.1.3 Морозостойкость.....	157

3.1.4 Исследование влияния обжига керамических масс на депонирование тяжелых металлов.....	161
3.2 Исследование системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий компонент».....	166
3.2.1 Физико-механические свойства.....	166
3.2.2 Пористость.....	171
3.3 Исследование системы «суглинок – ил – Na-Fe-содержащие отходы газоочистки».....	174
3.4 Исследование системы «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам».....	183
Выводы по разделу 3.....	194
РАЗДЕЛ 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ОБЖИГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА	197
4.1 Исследование системы «суглинок отходы углеобогащения – ил».....	197
4.1.1 Формовочные свойства.....	197
4.1.2 Сушка керамического сырца.....	200
4.2 Исследование системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки».....	204
4.2.1 Влажность сырьевой смеси и давление прессования.....	204
4.3 Исследование систем: «суглинок – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки»; «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам»	206
4.3.1 Формовочные свойства керамических масс.....	206
4.3.2 Влажность формовочной смеси, удельное давление прессования, прочность сырца.....	209
Выводы по разделу 4.....	216
РАЗДЕЛ 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА	

СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ОБЖИГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ	217
5.1 Технологические схемы производства.....	217
5.1.1 Технология изготовления стеновой керамики на основе системы «суглинок – отходы углеобогащения – ил».....	217
5.1.2 Технология изготовления стеновой керамики на основе системы «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам»..	221
5.1.3 Технология изготовления стеновой керамики на основе системы «суглинок – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки».....	226
5.1.4 Технология изготовления стеновой керамики на основе системы «отходы обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки».....	230
5.2 Оценка тепловой эффективности ила и отходов углеобогащения при обжиге стеновой керамики.....	232
5.3 Расчет технико-экономической эффективности.....	238
5.3.1 Расчет технико-экономической эффективности при производстве стеновой керамики на основе системы «суглинок – отходы углеобогащения – ил».....	238
5.3.2 Расчет технико-экономической эффективности при изготовлении стеновой керамики на основе системы «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам».....	241
5.3.3 Расчет технико-экономической эффективности изготовления стеновой керамики на основе системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки».....	243
Выводы по разделу 5.....	244
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	246
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	250
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акты внедрения результатов исследования.....	279

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Производство стеновой керамики, несмотря на усовершенствование технологии, все же остается достаточно энергоёмким.

Производство в Украине, в основном, осуществляется из суглинистого сырья и требует высоких температур обжига 1000–1050 °С, соответственно, больших затрат топливно-энергетических ресурсов, стоимость которых постоянно растет.

Существующие основные направления снижения температуры обжига стеновой керамики (диспергирование сырьевых компонентов, введение топливосодержащих и др. добавок), при использовании низкокондиционных суглинков не дают ожидаемого эффекта, и температура обжига остается в пределах 950–970 °С, а их применение в комплексе, зачастую сдерживается отсутствием общей теоретической базы по процессам формирования структуры и физико-механических свойств керамического материала.

Таким образом, снижение температуры обжига при получении стеновой керамики является **актуальной проблемой**, которая может быть решена за счет управления формированием структуры и свойств керамики полученной из активированных алюмосиликатных сырьевых масс, модифицированных Na-Fe-содержащими соединениями.

Решение данной проблемы имеет большое научно-практическое значение и позволяет расширить представление о формировании структуры и основных свойств стеновых керамических материалов, полученных при пониженных температурах обжига.

Связь с научными программами, планами и темами. Приведенные в диссертационной работе исследования выполнены в соответствии с направлениями научной работы кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций (ТСМИК) Государственного высшего учебного заведения «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры» (ГВУЗ ПГАСА), в соответствии с

программами научно-исследовательских работ «Разработка составов производства эффективных строительных материалов и изделий, энергосберегающих технологий и исследование их свойств» (государственный регистрационный № 0111U0064476), «Высокоэффективные строительные материалы с использованием промышленных отходов и технологии их производства» (государственный регистрационный № 0109U4001396). Также работа выполнялась в рамках соглашения о сотрудничестве между кафедрами строительных материалов Института керамики, стекла и конструкционных материалов Технического университета «Фрайбергская горная академия» (IKGB TU Bergakademie Freiberg, Германия) и кафедрой ТСМИК ГВУЗ ПГАСА.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является создание физико-химических основ изготовления стеновой керамики при пониженных температурах обжига за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- анализ технологии производства, физико-химических процессов формирования структуры стеновой керамики и факторов, влияющих на температуру обжига;
- обоснование выбора модификаторов и создание необходимых условий для снижения температуры обжига стеновой керамики, исследование механизма их влияния и процессы структурообразования;
- композиционное построение систем керамических масс с пониженной температурой спекания, и исследование закономерностей влияния модификаторов и условий на физико-механические свойства стеновой керамики;

- исследование технологических особенностей изготовления стеновой керамики при пониженных температурах обжига для разработанных систем керамических масс;

- разработка технологических схем производства стеновой керамики при пониженных температурах обжига с использованием вторичных продуктов производства и расчет технико-экономической эффективности.

Объект исследования – процессы формирования структуры и свойств стеновой керамики на основе активированного алюмосиликатного сырья, модифицированного Na-Fe-содержащими соединениями.

Предмет исследования – стеновая керамика на основе активированного алюмосиликатного сырья, модифицированного Na-Fe-содержащими соединениями, влияющими на процессы, протекающие в контактных зонах, и температуру обжига.

Методы исследования. Теоретические исследования проводились на основе анализа и систематизации научных представлений о механизмах физико-химических аспектов формирования структуры стеновой керамики. Экспериментальные исследования выполнялись с использованием математических методов планирования эксперимента.

Исследования фазового состава и микроструктуры материалов проводились с использованием комплекса аппаратных методов физико-химического анализа: рентгенофазового (дифрактометр Дрон-4, рентгенодифрактометр Philips PW1820 в Техническом университете «Фрайбергская горная академия», Германия), дифференциально-термического (дериватограф системы А. Эрдея, Ф. Паулика, И. Паулика) дилатометрического (дилатометр ДКВ-4 А), электронно-микроскопического (растровый электронный микроскоп Selmi РЭМ-106И, растровый электронный микроскоп PHILIPS XL 30 ESEM FEG/Нидерланды с расшифровкой фотоснимков при помощи микроанализатора EDAX FALCON и программного обеспечения Genesis (Fa. Ametek) в Техническом университете «Фрайбергская горная академия», Германии). Физико-

механические свойства полученных материалов исследовались стандартными методами в соответствии с действующими нормативными документами.

Научная новизна полученных результатов заключается в установлении закономерностей создания композиционной низкотемпературной стеновой керамики за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями:

- впервые разработана стеновая керамика низкотемпературного обжига на частично активированном алюмосиликатном сырье, модифицированном Na-Fe-содержащими соединениями. Модифицирующие компоненты, располагаясь между алюмосиликатными дисперсиями, в процессе обжига, взаимодействуют с оксидами на поверхности дисперсий, образуя легкоплавкие эвтектики в контактных зонах. При охлаждении в контактных зонах формируются соединения, которые связывают алюмосиликатные дисперсии в монолит. Образование легкоплавких эвтектик в контактных зонах приводит к снижению температуры обжига сырья с 950–970 °С до 850–870 °С.

- установлены закономерности диспергирования (механической и механохимической активации) части алюмосиликатного сырья, заключающегося в том, что гидроксил-ионы, присутствующие при механохимической активации сырья, интенсифицируют образование ультрадисперсных частиц при рН=10 на 12 %, а при рН=10,8 – на 18 % по сравнению с механической активацией. При этом из них количество ультрадисперсных частиц гидрослюды повышается соответственно на 22 и 30 %, а каолинита – на 30 и 45 %. Повышение содержания количества ультрадисперсных частиц в керамической массе в процессе обжига при пониженных температурах приводит к формированию (начиная с температуры 750–800 °С) большего количества соединений, таких как ферроэнстатит $(\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,885})(\text{Fe}_{0,383}\text{Mg}_{0,617})\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{K}(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$, пироксен

$(\text{Mg}_{0,922}\text{Fe}_{0,078})(\text{Ca}_{0,718}\text{Na}_{0,282}\text{Fe}_{0,021})$, по сравнению с сырьем, которое не подвергалось диспергированию;

- выявлено, что модификация алюмосиликатных систем на основе суглинков и отходов углеобогащения илом, содержащим в своем составе щелочи и ПАВ, способствует снижению их формовочной влажности на 10–12 %, интенсификации процесса сушки без появления значительных напряжений и трещин за счет снижения коэффициента чувствительности к сушке на 19–33 %;

- установлено, что в процессе формирования структуры керамического черепка в присутствии Na-Fe-содержащих соединений в контактных зонах в интервале температур 625–800 °С происходит образование низкотемпературных эвтектических расплавов в оксидных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, из которых при охлаждении образуется: мональбит $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$; альбит кальциевый $(\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$; ферросилит $(\text{Mg}_{0,13}\text{Fe}_{0,666}\text{Ca}_{0,16}\text{SiO}_3)$; энстатит $(\text{Fe}_{0,155}\text{Mg}_{0,845}\text{SiO}_3)$; эгерин $(\text{NaFe}_3(\text{Si}_2\text{O}_6))$, которые упрочняют контактные зоны;

- для предложенных систем композиционно построенных керамических масс на основе активированного алюмосиликатного сырья, модифицированного Na-Fe-содержащими соединениями, установлены закономерности изменения прочности и средней плотности в зависимости от соотношения и вида сырьевых компонентов.

Практическое значение полученных результатов заключается в:

- разработке составов и технологических решений для получения стеновой керамики (керамического кирпича) марок 100–200, средней плотности 1350–1600 кг/м³, морозостойкостью 25–50 циклов при пониженных температурах обжига за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями,

соответствующие требованиям ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови»;

- выполнении технико-экономической оценки проектов производства стеновой керамики при пониженных температурах обжига и при использовании побочных продуктов производства;

- осуществлении опытно-промышленной проверки результатов исследований в ПАО «Новоалександровский керамический завод», что дает возможность использования результатов для выбора технологии, сырьевых материалов и организационных мероприятий по изготовлению стеновой керамики при пониженных температурах обжига;

- внедрении теоретических и методологических разработок научно-экспериментальных исследований в учебный процесс при подготовке специалистов и магистров по специальности 8.06010104, 7.06010104 «Технология строительных конструкций, изделий и материалов».

Личный вклад соискателя в научные труды, опубликованные с соавторами, заключается в:

- анализе процессов формирования структуры стеновой керамики и факторов, влияющих на температуру обжига [174, 197, 190, 222, 199, 107];

- обосновании выбора модификаторов и необходимых условий для снижения температуры обжига и экспериментальном исследовании механизма их влияния [175, 123, 115, 109, 177, 113, 111, 172];

- разработке составов керамических масс с пониженной температурой спекания с использованием природного сырья и побочных продуктов производства, а также установлении закономерностей влияния модификаторов и условий на физико-механические свойства и процессы структурообразования стеновой керамики [107, 205, 197, 221, 228, 227, 222, 198, 199, 226, 230, 231, 196];

- исследовании технологических особенностей изготовления стеновой керамики при пониженной температуре обжига для разработанных составов [107, 235, 227, 197, 206, 190].

Апробация результатов диссертации. Основные положения и результаты исследований диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Международном украино-польском семинаре «Теоретичні основи будівництва» (г. Варшава, Польша, 2009 г., 2013 г., г. Закопане, Польша, 2011 г., г. Днепропетровск, 2010 г., 2012 г.); Международной конференции «Структурутворення, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій» (г. Одесса, 2008–2014 гг.); Международной научно-практической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (г. Минск, Республика Беларусь, 2012 г.); Международных научно-технических конференциях «Стародубовські читання» (г. Днепропетровск, 2008–2013 гг.); Международных научно-практических конференциях «Інноваційні технології життєвого циклу об'єктів житлово-цивільного, промислового і транспортного призначення» (г. Алушта, 2011 г., 2013 г.); Международном симпозиуме «World market of recycling and utilization» (г. Барселона, Испания, 2012 г.); Международной научно-практической конференции «Енергоєфективні технології в міському будівництві та господарстві» (г. Одесса, 2013 г.).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 33 научных трудах, в том числе в 1 монографии, 20 статьях в научных специализированных изданиях Украины, 4 статьях в зарубежных изданиях, 4 тезисах докладов, 4 патентах на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, общих выводов, списка использованных источников и одного приложения. Общий объем работы – 285 страниц. Диссертация содержит 148 рисунков и 42 таблицы. Список использованных источников включает 239 наименований на 29 страницах, приложения представлены на шести страницах.

РАЗДЕЛ 1

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Стеновая керамика и особенности технологии производства

К изделиям стеновой керамики относятся: кирпич керамический рядовой пустотелый, легкий, керамические камни и др. Основное сырье – легкоплавкие глины, суглинки, глинистые сланцы, лессы и др., используемые с различными добавочными материалами. Керамический кирпич производится тремя способами: пластическим и жестким формованием и полусухим прессованием. Наиболее преобладающим является метод пластического формования [1, 2].

Производство кирпича по данному методу ведется на хорошо проработанной пластической массе с влажностью 19–25 % из легкоплавких глин средней пластичности с содержанием песка 40–50 %.

Качество массы и в дальнейшем будущих изделий зависит от тщательности подготовки сырьевых компонентов. Глину увлажняют паром и интенсивно обрабатывают на бегунах, дезинтеграторах и валках до получения пластичной удобоформуемой массы без крупных каменистых включений.

После этого сырьевая масса подается в головку пресса, где окончательно уплотняется и продавливается сквозь формующую часть пресса – мундштук. Мундштук придает глиняной ленте, выходящей из пресса, определенную высоту и ширину. Глиняная лента нарезается автоматическим устройством на кирпич-сырец. Далее кирпич-сырец вначале укладывается на сушильные рамы или сушильные вагонетки и отправляется в туннельные сушила, а после сушки снимается с рамок сушильных вагонеток и садится на обжиговые вагонетки. Длительная сушка изделий, операции перегрузки увеличивают трудоемкость, удельные расходы топлива и электроэнергии (160–170 кг условного топлива и 150 кВт на 1 тыс. шт.) [3].

Кроме того, при способе пластического формования предъявляются более высокие требования к сырью.

Наиболее экономичным является метод полусухого прессования, благодаря меньшим затратам, связанным с сушкой сырца [4–7].

Полусухой способ производства кирпича предусматривает формование изделий из масс с влажностью 7–10 % путем уплотнения пресс-порошков на прессах [4, 6, 8–10]. Формуемость пресс-порошков определяет их способность равномерно заполнять формы различной конфигурации. Она зависит от зернового состава, формы зерен, их плотности, шероховатости поверхности, а также соотношения пластичных и непластичных компонентов [9, 11].

При повышенном содержании непластичных компонентов в виде песка пресс-порошки становятся более формуемыми, из них легче удаляется воздух при прессовании и они уплотняются более равномерно.

Пресс-порошки с повышенным и преимущественным содержанием непластичных компонентов характеризуются минимальным упругим расширением после снятия давления, в результате чего исчезает вероятность перепрессовки изделий и образования трещин на поверхности и в объеме кирпича [9, 11].

Высокие давления при полусухом прессовании (15–40 МПа), наличие влаги и пластичного компонента в пресс-порошках обеспечивают формирование структурно-механических свойств в период их уплотнения. В процессе обжига структурно-механические свойства сырца закрепляются, а за счет незначительной усадки керамики из масс с высоким содержанием непластичных компонентов изделия после обжига имеют более точные размеры, чем при пластическом формовании [9, 11].

Основными технологическими факторами получения качественных изделий способом полусухого прессования являются: гранулометрический состав измельченного сырья; степень его уплотнения и температура обжига.

Свойства стеновых изделий улучшаются за счет применения масс рационального зернового состава [12–16]. Шихты с рационально подобранным зерновым составом отличаются пониженной чувствительностью к сушке. Изделия из таких масс характеризуются малой усадкой (2,3–2,5 %) и повышенной прочностью при сжатии [14]. Оптимальный гранулометрический состав пресс-порошков зависит от вида сырья и назначения изделий. При изготовлении кирпича методом полусухого прессования плотностью менее 1500 кг/м^3 из глин с пластичностью, равной 15, содержание фракций более 3 мм составляет 8–10 %, 3–2 мм – 25–30 %, 2–1 мм – 22–28 %, менее 1 мм – 38–40 %. По И. А. Альперовичу [17], пресс-порошок влажностью 8–9 % должен иметь следующий зерновой состав, мас. %: фракции 3–1 мм – 50–60; менее 1 мм – 40–50.

При снижении пластичности глин до 10 и менее возрастает содержание мелких фракций (2–1 мм до 28–35 %, менее 1 мм – до 60–65 %) и уменьшается содержание крупных фракций (для фракции 3–2 мм оно снижается до 9–15 %, а для фракции более 3 мм – не превышает 1–3 %) [12].

Улучшение качества кирпича полусухого прессования стало возможным также благодаря получению пресс-порошка в виде гранул, которые обладают меньшими значениями упругой деформации по сравнению с дисперсными порошками, при этом гранулированные пресс-порошки характеризуются постоянной насыпной плотностью, что положительно сказывается на работе прессов [18].

Степень уплотнения определяется влажностью пресс-порошка и давлением прессования при условии получения бездефектного сырца с необходимой прочностью.

Хорошее качество сырца достигается при формовочной влажности пресс-порошка не ниже 8 % и удельном давлении прессования $19,8 \text{ МПа}$ [19].

Содержание в спрессованном сырце остаточного воздуха оказывает существенное влияние на качество сырца. Так, 5 % содержания остаточного воздуха в спрессованных образцах можно достигнуть только при

формовочной влажности пресс-порошка не ниже 8 % при удельном давлении прессования 19,8 МПа. Повышение формовочной влажности пресс-порошка до 10 % способствует снижению удельного давления прессования до 13 МПа.

В технологии производства керамического кирпича большая роль отводится коллоидной фракции, ответственной как за прочность сырца, так и за формирование керамического черепка в процессе обжига. При обжиге коллоидная фракция обволакивает более крупные тугоплавкие частицы и участвует в образовании жидкой фазы, омоноличивающей их. При прессовании кирпича полусухим способом коллоидные частицы вдавливаются в более крупные. При таком положении коллоидных частиц жидкая фаза при обжиге образуется в первую очередь не на контактных поверхностях, а внутри более крупных частиц. На контактных поверхностях возникает небольшое количество жидкой фазы, которая не обеспечивает достаточного омоноличивания частиц в местах их контакта. Это приводит к понижению прочности при сжатии кирпича полусухого прессования, повышению водопроницаемости и снижению морозостойкости. Поэтому кирпич-сырец полусухого прессования требует более высоких температур обжига.

Исследования по использованию ускоренных режимов обжига для образцов пористого кирпича полусухого прессования из глинистого сырья Чечельницкого месторождения [20] показывают, что скорость подъема температуры не снижает качества кирпича, на его качество влияет конечная температура обжига и время нахождения кирпича в интервале температур 900–1050 °С.

Факторы, которые необходимо учитывать при выборе полусухого способа формования [19]: непластичное и малопластичное сырье (аргиллиты, глинистые сланцы, опоковидные породы); степень уплотнения в пересчете на сухое вещество, гранулометрический состав и температура обжига.

В последние годы за рубежом и в Украине все более широкое применение находит способ производства керамического кирпича жестким

формованием. Достоинствами данного способа является: меньшая влажность формовочной массы по сравнению со способом пластического формования 12–18 % (оптимальная 14–16 %), что приводит к сокращению процесса сушки, а также позволяет использовать низкопластичные глины и аргиллиты; более высокая прочность сырца, что позволяет производить его садку непосредственно на обжиговые вагонетки и исключить из технологического цикла погрузочно-разгрузочную операцию; высокая прочность углов и кромок кирпичей, что предотвращает сколы; снижение высолообразований при формовании кирпичей из масс пониженной влажности [21].

Удельная капиталоемкость линии жесткого формования и себестоимость производимого на них керамического кирпича примерно на 30 % ниже, а прочность и морозостойкость выше по сравнению с пластическим формованием [22]. В работах Г. И. Стороженко и Б. П. Тарасевича [23, 24] показано, что кирпич полусухого прессования и жесткого формования в кладке ведет себя лучше, чем кирпич пластического формования.

1.2 Физико-химические процессы формирования керамического черепка стеновой керамики

При обжиге керамических заготовок происходят различные физико-химические процессы: термическое разложение исходных сырьевых материалов, химические реакции между компонентами и газовой средой, полиморфные превращения, эвтектические плавления, растворение в расплаве одних твердых фаз и кристаллизация из расплавов других. Эти процессы могут сопровождаться изменениями массы, объема, химического и фазового состава, плотности и пористости [25].

Среди явлений, протекающих при обжиге, важнейшим является процесс спекания, обуславливающий превращение пористых заготовок из конгломерата слабосвязанных частиц, объединяемых преимущественно

силами трения и адгезии в плотное, прочное тело с заданной структурой и свойствами [25, 26].

В ходе спекания имеют место образование и рост контактов между частицами твердой фазы, уменьшение размера пор и их числа (вплоть до полного исчезновения), сопровождающееся увеличением плотности, сфероидация и коалесценция (объединение) изолированных пор, рекристаллизационное смещение границ между кристаллами, сопровождающееся увеличением их размера [25].

Основными параметрами при оценке спекания керамических заготовок являются повышение механической прочности, которое наблюдается всегда, и повышение плотности, наблюдаемое только при спекании изделий, отформованных из достаточно дисперсных порошков.

Полноту спекания обычно характеризуют открытой пористостью и относительной плотностью. При величине открытой пористости, близкой к нулю, общая пористость может достигать 5 %, что соответствует относительной плотности $K = 0,95$.

В технологии керамики широко используют понятие «спекшееся состояние». Спекшимися (спеченными) считают изделия, которые достигают в процессе обжига весьма низкой открытой пористости. Однако не существует общепринятого уровня открытой пористости или водопоглощения, соответствующих этому понятию для различных изделий. Величина водопоглощения для спекшихся изделий составляет от 0,02 % для большинства видов технической керамики до нескольких процентов для ряда изделий другого назначения [25].

Спекание глин при обжиге связано с процессами дегидратации и образования новых фаз, твердофазовыми процессами и процессами плавления. Интенсивность и интервал протекания этих процессов зависят от химического и минералогического составов глин и содержания глинистых минералов. При нагревании до 120–180 °С из глин удаляется межпакетная

вода. В интервале температур 500–700 °С из глинистых минералов удаляется химически связанная вода [27–29].

Наиболее интенсивное удаление этой воды, сопровождающееся разрушением их кристаллических решеток, происходит при температурах 540–560 °С [27]. Некоторая часть химически связанной воды сохраняется до более высоких температур [30]. Полное разрушение структуры глинистых минералов происходит при температурах 800–900 °С.

Одновременно с дегидратацией глинистых минералов происходит дегидратация и разложение примесей, содержащихся в глинах. При температурах 300–400 °С разлагается гидроксид железа – гетит, наиболее часто встречающийся в глинах [1, 4, 11]. При температурах 340–460 °С выгорают органические примеси. При температурах 850–950 °С происходит разложение кальцита.

Интервалы превращений глинистых минералов и примесей в конкретных глинах зависят от их количеств и взаимного сочетания [31]. При заметном содержании гидрослюда и преобладающем содержании монтмориллонита в глинах их разложение затягивается до температур 800–920 °С [32]. При незначительных количествах гидрослюда и при наличии монтмориллонита в смеси с другими минералами их разложение практически завершается при температуре 700 °С [32].

Основные процессы дегидратации глинистых минералов происходят при температурах 700–730 °С для бентонитовой глины и при температурах 540–560 °С для других видов глин [30, 31].

Дегидратация глин сопровождается образованием аморфизированных продуктов в виде кремнезема, глинозема и метакаолинита [4, 27, 33, 34]. При этом аморфные продукты разложения представляют собой не просто механическую, а тонкодисперсную смесь глинозема и кремнезема с взаимным проникновением компонентов и частичным сохранением каолиновой решетки и характеризуются высокой реакционной способностью [31, 34–36].

С момента завершения интенсивной дегидратации глинистых минералов протекание дальнейших процессов при обжиге усложняются, параллельно и одновременно накладываясь друг на друга, протекают твердофазовые процессы, образование и увеличение количества расплава, его участие в спекании и взаимодействии с кристаллическими фазами. Скорость протекания этих процессов зависит от количества глинистых и примесных частиц и их контактных комбинаций.

Образованию жидкой фазы способствуют присутствующие в глинах примеси полевых шпатов, кальцита и оксидов железа. При обжиге из полевых шпатов и других примесей выделяются флюсующие ионы калия, кальция, бериллия [31]. Кроме того, в структуре монтмориллонита и гидрослюд могут находиться бериллий, а в межпакетном пространстве – калий, натрий и кальций, которые при обжиге также выделяются в качестве флюсующих.

Образующиеся двух- и трехкомпонентные эвтектики, содержащие оксиды натрия, кальция, магния, железа и кремния, плавятся в пределах 725–1170 °С, а сложные многокомпонентные – при еще меньших температурах [37]. Поэтому вполне вероятно, что температура появления жидкой фазы при обжиге глин соответствует 725–750 °С.

При этих температурах обжига жидкая фаза образуется лишь в узкой зоне, преимущественно на границах контактов дегидратированных глинистых частиц с легкоплавкими частицами. Поэтому чем выше содержание примесей в глинах и чем выше содержание глинистых частиц в них, тем большее количество контактных точек образования расплава создается в глинах при низких температурах обжига.

В температурном интервале 550–900 °С происходит равномерное и относительно небольшое уменьшение объема спекающихся глин, соответствующее линейной усадке в пределах до 2–2,5 % [4]. Примеси кварца в глине уменьшают эту усадку за счет объемного расширения при переходе β-кварца в α-кварц. Усадочные явления протекают в условиях

упругого состояния и при незначительном росте первоначальной прочности [4].

При температурах обжига 900–950 °С происходит перекристаллизация аморфных продуктов разложения: гидрослюды, монтмориллонита и каолинита с образованием шпинели (из монтмориллонита) и скрытокристаллического муллита (из каолинита). Одновременно отмечается увеличение усадки, достигающее 4 % [4].

Образование шпинели и скрытокристаллического муллита является результатом перехода катиона алюминия из четверной координации в шестерную по схеме $[AlO_4] \rightarrow [AlO_6]$ в результате разрыва слоя кремнекислородных тетраэдров [27] и носит сдвиговый характер. Вместе с тем образование и увеличение количества жидкой фазы при обжиге ускоряет фазообразование в глинах [4].

Для интервала температур 900–950 °С характерно начало пластической деформации, в отличие от практически упругих деформаций, имеющих место при низких температурах.

При температурах выше 900–950 °С происходит интенсивное спекание глин за счет образования значительных количеств жидкой фазы в результате взаимодействия легкоплавких эвтектик с кремнеземом глинистого вещества [35, 37–39]. Под действием сил поверхностного натяжения происходит перераспределение и сближение твердых частиц, окруженных жидкостью, обуславливающее спекание глин. Одновременно протекают процессы взаимодействия жидкой фазы с кварцем и другими минералами, сопровождающиеся образованием новых фаз и перекристаллизацией муллита. В результате прочность продуктов обжига глин увеличивается.

Спекание природных глин происходит при различных температурах. Глины низкотемпературного спекания спекаются при температурах до 1100 °С, среднетемпературного – в интервале от 1100 °С до 1300 °С и высокотемпературного – свыше 1300 °С [40]. При этом сильноспекающиеся глины уплотняются при обжиге без признаков пережога до водопоглощения

2 %, интервал температур спекшегося состояния таких глин не менее 50 °С. Изменения водопоглощения образцов из среднеспекающихся глин в интервале не менее 50 °С составляет 2–5 %. Неспекающиеся глины не обжигаются без признаков пережога до состояния, соответствующего водопоглощению менее 5%, либо интервал температур, в котором обеспечивается такое водопоглощение, составляет менее 50 °С. Количество жидкой фазы, необходимое для спекания глин, составляет 20–25 % [4].

Попытка добиться улучшения спекания глин и улучшения их свойств за счет увеличения количества жидкой фазы не дает положительных результатов. Увеличение количества жидкой фазы выше 20–25 % при обжиге глин сопровождается вспучиванием глин или оплавлением и деформацией образцов [4, 40, 41]. Поэтому для изготовления керамических изделий к пластичному глинистому сырью подбирают непластичные компоненты и плавни, регулирующие спекание, фазообразование и свойства керамики.

1.3 Факторы, влияющие на температуру обжига стеновой керамики

Реакции веществ в твердом состоянии представляют особый интерес при получении керамических материалов. Они существенно влияют на спекание при высоких температурах без или с последующим появлением жидкой фазы.

Наиболее полно реакции кристаллических силикатов и оксидов были рассмотрены в трудах П. П. Будникова, А. С. Бережного, А. М. Гинстлинга, А. И. Августинника, И. С. Кайнарского, Э. К. Келера, П. С. Мамыкина и др. [42].

Реакции в смесях кристаллических порошков имеют гетерогенный характер. Специфика протекания гетерогенных твердофазных химических реакций, процессов спекания такова, что скорость реакций с участием

твердых тел пропорциональна не их содержанию в системе (или концентрации, как для гомогенных реакций), а прежде всего свободной поверхности зерен реагирующих веществ, поскольку реакции такого рода протекают не по всему объему системы, а начинаются на границе раздела фаз (в первую очередь, в точках контакта зерен), за счет диффузии развиваются далее по поверхности зерен, затем продвигаются к их центральным участкам [43].

Возможность осуществления химической реакции определяется законами химической термодинамики, а также наличием кинетических факторов. Одним из таких факторов является поверхность контактов, чем больше площадь непосредственного контакта зерен компонентов, тем быстрее протекают реакции этого типа [42]. Другими кинетическими факторами, влияющими на протекание реакций в смесях твердых веществ, являются диффузия и температура. Для протекания таких реакций необходимо перемещение элементов решетки хотя бы одного из реагентов через поверхность раздела фаз. Поэтому роль различных видов диффузии весьма важна. Сюда относятся внутренняя диффузия (самодиффузия), диффузия чужеродных частиц (гетеродиффузия), внешняя (поверхностная) и объемная.

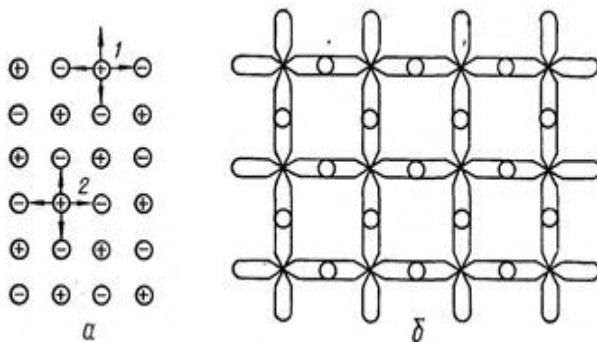


Рис. 1.1. Положение структурных единиц на поверхности (1) и внутри (2) ионного (а) и ковалентного (б) кристалла [43]

Частицы вещества, расположенные на поверхности твердого тела, имеют меньшее координационное окружение, чем частицы, находящиеся внутри зерен (рис. 1.1), следовательно, поверхностные частицы имеют свободные связи (разорванные, ненасыщенные), обусловленные нескомпенсированностью силового поля катионов и анионов (у ионных тел) или наличием электронов с

неспаренными спинами, образовавшимися вследствие раскола твердого тела (у ковалентных и ионно-ковалентных тел) [43]. Подобное отличие вызывает повышенную активность поверхностных узлов решетки по сравнению с внутренними узлами. Очевидно, что чем сильнее диспергирован материал, тем больше суммарная поверхность всех зерен системы, тем доля разорванных (нескомпенсированных) связей в таком материале будет больше, а доля внутренних (скомпенсированных) соответственно меньше [43]. Термодинамическая устойчивость тонкодисперсного порошка ниже, что повышает его потенциальную готовность к взаимодействию с другими веществами, а также первоначально эти частицы должны обладать очень высокой дефектностью, которая может быть достигнута механическим или химическим разрушением их структуры.

Основная теория структурных условий, необходимых для протекания реакции в твердых веществах, была разработана Смекалом, его теория структурных дефектов вызвала решающий прогресс в изучении реакций в твердом состоянии [44].

Принцип, положенный в основу теории структурных дефектов, заключается в том, что «реальные» кристаллы никогда не бывают идеально гомогенными, они представляют собой «мозаику», составленную из более мелких «идеальных» групп блоков, между которыми рассеяны «дефекты».

Ионы в реальном кристалле, которые находятся в непосредственном соседстве со структурными недостатками или дефектами, имеют менее прочные связи, чем масса ионов внутри блока. Поэтому дефекты вблизи ионной поверхности служат в узком смысле слова промоторами электропроводности в твердом веществе, вместе с тем они же служат точками, на которых возможны определенные топохимические реакции, т. е. главным образом «реакции в твердом состоянии», на них же локализовано каталитическое действие на гетерогенные газовые реакции [44]. Этот чрезвычайно важный принцип химической кинетики был продемонстрирован Хедваллем [44, 45].

Применение исходных материалов в так называемом активном состоянии, т. е. имеющих далекую от равновесной сильно искаженную решетку, позволяет в десятки и сотни (а иногда и более) раз повысить скорость спекания. Влияние этого фактора объясняется тем, что в материалах с искаженной решеткой сильно возрастает процесс самодиффузии, т. е. ускоряется процесс массо-переноса, который лежит в основе механизма процесса диффузионного спекания [26]. Активность исходных материалов на практике можно повысить различными способами.

Род и концентрация дефектов в решетках сильно влияют на свойства веществ, например, на способность к реакциям в твердом виде, к рекристаллизации, к спеканию, на их проводимость [42]. Различают: дефект «грубого» строения, т. е. мозаичная структура, которая складывается из правильных блоков размерами 10^{-3} – 10^{-6} см, ориентированных с малыми отклонениями осей, часто с мельчайшими щелями. [42]; дефекты «тонкой» структуры, представляющие собой дефекты строения решетки блоков, которые вызываются примесями замещения или внедрения, нестехиометрией состава из-за отличия размеров постороннего иона от величины радиуса ионов решетки образуя в ней искажения, особенно при внедрении [42].

Дефекты тонкой структуры, полученные за счет образования узловых вакансий атомов или ионов при перемещении последних на поверхность кристалла, называются *дефектами по Шоттки* [42, 44]. Вакансии катионов имеют отрицательный, а вакансии анионов – положительный заряд. *Дефекты по Френкелю* характеризуются перемещением в междуузлия атомов и катионов (значительно реже – анионов), оставляющих в узлах вакансии [42]. Те и другие дефекты могут возникать из-за тепловых колебаний ионов.

Дефекты значительно активизируют диффузию и ионную проводимость в кристаллах [42]. Они вызывают отклонения от стехиометрии (часто менее чем на 1 %), но с сохранением электронейтральности решетки. К нестехиометрии относятся: избыток катионов или возникновение анионных вакансий, причем последними захватываются электроны,

компенсирующие заряд избыточных катионов; избыток в междуузлиях катионов вместе с электронами, которые захвачены этими катионами [42].

Нестехиометрия возникает и от избытка анионов в междуузлиях и наличия катионных вакансий. Электронейтральность здесь обеспечивается тем, что возле таких дефектов захватываются положительные «дырки», т. е. избыточные положительные заряды соседних катионов («дырка» – незанятое электронное квантовое состояние (вакантное электронное состояние), ведущее себя как положительный заряд [42].

В неметаллах присутствие свободных электронов в решетке и отсутствие электронов – положительные «дырки» – также являются дефектами тонкой структуры [42]. Свободные электроны и «дырки» могут перемещаться в кристалле и определяют электронную проводимость неметаллов. Они возникают при тепловом возбуждении или при поглощении света [42].

Области с закономерными отклонениями в расположении элементов структуры называют дислокациями. При определенных условиях дислокации играют роль ловушек для вакансий, электронов и положительных «дырок». Перемещающийся порог краевой дислокации является источником вакансий и ионов в междуузлиях.

Скорость и достигаемая степень спекания сильно возрастают при уменьшении размера зерен, при этом также нужно учитывать их распределение по размерам, поэтому для интенсивного спекания требуется очень тонкое измельчение материала (вплоть до получения порошка с преобладающим размером зерен < 1 мкм). Это объясняется рядом факторов: увеличением начальной общей поверхности зернистого тела, что равносильно повышению свободной поверхностной энергии, т. е. движущей силы процесса спекания, сокращением пути диффузии вакансий и атомов (уменьшением расстояния между источниками и поглотителями вакансий), увеличением числа контактов зерен в единице объема, т. е. числа перемычек, перемещение которых приводит к заполнению пор материалом. В результате

повышения степени дисперсности порошка иногда для достижения одной и той же степени спекания удается значительно снизить его температуру (на 200 °С и более) [26].

По некоторым данным, усадка ($\Delta l/l$), которая характеризует степень диффузионного спекания, связана с радиусом r исходных зерен и временем спекания t следующим соотношением:

$$\Delta l/l = (K/r^3)^{2/5} \cdot t^{2/5}, \quad (1.1)$$

где K – постоянная при данной температуре.

Если зерна твердых тел считать сферическими и имеющими одинаковый диаметр, то тогда каждое зерно, в зависимости от способа взаимного пространственного расположения зерен, может соприкасаться с соседними зернами в 6 (примитивная упаковка), 8 (кубическая объемно-центрированная упаковка) или 12 точках (кубическая и гексагональная более плотная упаковка). Этим вариантам расположения соответствует доля свободного пространства между зернами (пористость) от 47,6 до 26 %. В реальных же системах зерна никогда не бывают сферическими, поэтому пористость дисперсных систем всегда отличается от теоретически рассчитанной [43].

Площадь контакта зерен составляет незначительную часть общей площади поверхности всех зерен, включая прилегающую к ним поверхность, удаленную от соседних зерен на расстояние h (рис. 1.2), которое не превышает радиус действия межатомных («молекулярных») сил ($\sim 10^{-10}$ м). А. А. Крупа и В. С. Городов предположили, что если два зерна радиусом r соприкасаются между собой в некоторой точке A , то телесный угол, соответствующий шаровому сектору, ограничивающему часть поверхности одного зерна, которая попадает в сферу действия молекулярных сил другого зерна, будет равен α , тогда:

$$h = r(1 - \cos \alpha/2), \quad (1.2)$$

а площадь контакта как поверхность шарового сегмента будет равняться:

$$S = 2\pi rh . \quad (1.3)$$

Если h считать стабильной величиной для всех зерен, то доля площади поверхности зерна составит:

$$\varphi = 2\pi rh / 4\pi r^2 = h/2r . \quad (1.4)$$

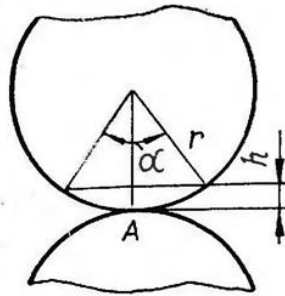


Рис. 1.2. Схема контакта двух зерен в дисперсной смеси

Таким образом, доля активной в химическом отношении площади зерен дисперсной системы в первом приближении обратно пропорциональна размеру зерен. Если принять средний размер зерна 1–0,01 мм, а угол α величину от нескольких секунд до нескольких минут, то этому соответствует теоретически возможная поверхность контакта между зернами моодисперсного порошка – от 10^{-7} до 10^{-4} (обычно 10^{-6}) полной их поверхности [42, 43]. В полидисперсном порошке при наличии частиц неправильной формы эта доля возрастает, а при прессовании порошков она увеличивается еще в несколько раз [43].

Следовательно, с повышением дисперсности порошкообразных компонентов изменяется соотношение между количеством насыщенных и ненасыщенных связей в твердом теле, увеличивается число контактов между зернами в единице объема порошка, повышается химическая активность вещества [43]. Все это приводит к возрастанию роли контактной (кинетической) и промежуточной стадии в механизме протекания твердофазных процессов, к повышению скоростей спекания порошков и протекания химических реакций в них, что в конечном итоге обуславливает снижение температуры обжига изделий, сокращение длительности обжига и затрат теплоты на обжиг, повышение механических характеристик обжигаемого материала [43].

Следует также отметить, что монодисперсный или близкий к нему порошок обычно спекается медленнее и хуже, чем полидисперсный, т. е. содержащий зерна разного размера, что объясняется большей поверхностью взаимного контакта зерен в полидисперсных порошках [26].

Применение исходных материалов в так называемом активном состоянии, т. е. имеющих далекую от равновесной сильно искаженную решетку, позволяет в десятки и сотни (а иногда и более) раз повысить скорость спекания. Влияние этого фактора объясняется тем, что в материалах с искаженной решеткой сильно возрастает процесс самодиффузии, т. е. ускоряется процесс массопереноса, который лежит в основе механизма процесса диффузионного спекания [26].

Диффузия происходит в результате движения частиц, беспорядочного или направленного, в сторону падения концентрации диффундирующего вещества, а также вследствие влияния электрического поля (для ионов) [42].

Скорость стационарного процесса диффузии через плоский слой измеряется коэффициентом D см²·сек⁻¹ (при независимости D от концентрации) согласно закону Фика:

$$dc/dt = D \cdot (d^2c/dx^2), \quad (1.5)$$

где c – концентрация диффундирующего компонента, t – время, x – направление, вдоль которого градиент концентрации составляет dc/dx .

При постоянной температуре величина D и направление диффузии зависят от рода и строения решетки, через которую идет диффузия, от свойств диффундирующих ионов (от соотношения между их зарядом и радиусом, а, следовательно, от степени поляризации ионов) или атомов.

В упорядоченной решетке диффузия малых катионов с большими зарядами (например, Al^{3+} и Si^{4+}) очень мало вероятна [42].

По Вагнеру, ввиду малой подвижности анионов реакции твердых тел осуществляются чаще всего за счет диффузии (с помощью замещения вакансий) катионов, в одном направлении одноименных и во встречных

направлениях – разноименных. При этом сохраняется электронейтральность решетки либо за счет компенсирующего встречного движения катионов, либо за счет встречного движения электронов по электронным вакансиям [42]. Соотношение чисел переноса и количеств движущихся катионов и электронов обуславливает ту или иную степень ионной и электронной проводимости кристаллов [42]. Так как радиус катионов меньше радиуса анионов, то диффузия первых облегчается; переходы же анионов очень редки.

Реакции в твердом состоянии начинаются при температуре начала самодиффузии одного из реагентов, что сопровождается появлением между зернами порошкообразной смеси сцепления (начало спекания) [42].

Абсолютная температура спекания T_{cn} силикатов связана с абсолютной температурой их плавления $T_{пл}$ [42] следующим образом:

$$T_{cn} \approx (0,8 - 0,9) T_{пл}. \quad (1.6)$$

Фактическая температура спекания понижается по сравнению с T_{cn} , если решетка одного из компонентов реакции испытывает полиморфное превращение. Разрыхление решетки при этом обуславливает и активизирует самодиффузию при более низкой температуре.

Способы воздействия на систему, конечной целью которых является разрушение природной структуры материала, можно разделить на механические, физические, химические, биологические и комплексные [46–50]. Изменение энергетического состояния вещества при этом принято называть активацией [51].

Современное научное направление в области получения ультрадисперсных материалов и физико-химических процессов, обусловленных диспергированием, создано трудами П. А. Ребиндера, Б. В. Дерягина, В. В. Болдырева, Е. Г. Авакумова, Н. А. Кротова, Е. Д. Щукина, В. Д. Кузнецова, Й. А. Хинта, М. Сенна, Ф. Фроес, Е. Граффет и др.

В технологии стеновых керамических материалов принято было считать, что главной причиной влияния предварительной механической обработки на реакционную способность глинистых материалов является повышение их удельной поверхности [52–54].

Однако более детальный учет повышения реакционной способности твердого вещества по сравнению с изменением величины его удельной поверхности в ходе его механической активации показал, что доля, приходящаяся на увеличение удельной поверхности, составляет всего несколько процентов от всего эффекта механоактивации. Остальное связано с накоплением дефектов в кристаллах в процессе измельчения [53].

Процесс измельчения твердых тел в реальных условиях является очень сложным по совокупности сопровождающих его явлений, таких как [55–57]:

- механические (движение корпуса измельчающего устройства, самого измельчителя, трение в подшипниках, трение измельчаемого материала о корпус измельчающего устройства и т. п.);

- физические (деформация кристаллической решетки измельчаемого материала без существенного разрушения ее, выделение теплоты и нагревание частиц измельчаемого материала, эмиссия электронов и т. д.);

- физико-химические (разрыв связей между узлами решетки, т. е. ее разрушение, адсорбция вновь образовавшимися поверхностями зерен молекул газов и поверхностно-активных веществ из окружающей среды, агрегация зерен друг с другом и т. п.);

- химические явления (возможное взаимодействие новых поверхностей с молекулами окружающей среды вплоть до образования поверхностных соединений, т. е. механохимические явления).

При разрушении твердых веществ образование новых поверхностей раскола сопровождается разрывом связей между структурными элементами вещества и переходом потенциальной энергии связи в поверхностную энергию [43]. Наличие поверхностной энергии у твердого тела вызвано

нескомпенсированностью силового поля ионов или неспаренностью спинов электронов на внешних орбиталях атомов поверхностных узлов вещества (рис. 1.3) [43]. Под удельной поверхностной энергией σ твердого тела понимают суммарный запас энергии нескомпенсированных связей поверхностных узлов E в расчете на единицу площади поверхности зерен:

$$\sigma = E/S. \quad (1.7)$$

Теоретически величину σ можно оценить, зная строение кристаллической решетки твердого тела.

При разрушении твердых тел, сопровождающемся появлением новой поверхности, затраты энергии на раскол равны количеству возникшей поверхностной энергии $E_p = \sigma \Delta S$. Тут σ условно считается постоянной усредненной величиной, хотя известно, что удельная поверхностная энергия анизотропна.

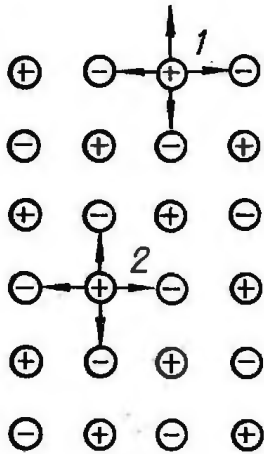


Рис. 1.3. Положение структурных единиц на поверхности (1) и внутри (2) [43]

При расколе кристалла образуются две поверхности раскола, поэтому новая поверхность в расчете на один узел решетки составит $S = 2a^2$. Тогда $E_n = \sigma \cdot 2a^2$ (E_n – поверхностная энергия). Согласно закону сохранения энергии, при расколе кристалла потенциальная энергия взаимодействия узлов решетки переходит в поверхностную нескомпенсированную энергию ($E_n = -E_{нэ}$)

При прочих равных условиях величины σ тем больше, чем выше заряды ионов и меньше расстояние между ними (между соседними плоскими сетками в решетке). Кроме того, величина удельной поверхностной энергии зависит от типа плоских сеток, по которым раскалывается кристалл.

При внешних нагрузках, приближающихся к пределам прочности на сжатие, растяжение, изгиб, измельчаемый материал начинает раскалываться, в нем возникают трещины. Мгновенный раскол кусков измельчаемого материала на куски меньших размеров маловероятен, поскольку требует большого подвода энергии извне к материалу [43].

Согласно теории Гриффитса – Орована – Ребиндера, разрушение твердого тела начинается в местах нарушения кристаллической решетки (возле дефектов). Локальная концентрация напряжений около этих дефектов при механическом воздействии извне приводит к образованию зародышевых микротрещин, которые, разрастаясь далее, перекрываются друг другом и обуславливают постепенное рассыпание измельчаемого материала на более мелкие части. Таким образом, реально более вероятен ступенчатый характер разрушения твердого тела. Разрастание микротрещин в ходе ступенчатого разрушения материала не является однозначным. Пока на зерно действуют нагрузки, микротрещины растут. После временного снятия нагрузки (до следующего удара мелющим телом) микротрещины частично могут замыкаться («залечиваться») за счет восстановления химической связи между узлами решетки, удалившимися друг от друга на расстояние, незначительно превышающее межплоскостное расстояние a . Такое самозалечивание микротрещин приводит к тому, что при повторных ударах мелющих тел о зерна измельчаемого материала приходится вновь затрачивать дополнительную энергию на раскол залечившихся участков микротрещин [43].

Наличие большого количества разорванных (нескомпенсированных) связей у поверхностных узлов решетки в тонкодисперсной системе приводит к самопроизвольному агрегированию зерен порошка. Система стремится понизить запас своей поверхностной энергии за счет частичного замыкания разорванных связей в точках контакта зерен. На разрушение агрегатов также

затрачиваются дополнительные порции энергии в течение всего процесса измельчения [43].

Выделение большого количества теплоты при помоле (в первую очередь, за счет $E_{упр}$ и $E_{мп}$) приводит к тому, что в разогретом материале отмечается усиление тепловой подвижности структурных элементов решетки (особенно поверхностных узлов в зоне трения зерен). Так, при сухом помоле в закрытых мельницах температура измельчаемого материала достигает 200 °С и выше. Это может вызывать изменение ориентации структурных элементов кристалла в приповерхностном слое – аморфизацию [43]. При тонком и сверхтонком помоле толщина аморфизованного приповерхностного слоя у зерен может составлять, по Г. С. Ходакову, 15–16 нм.

На процесс диспергирования материалов значительно влияет предыстория измельчаемого материала и среда измельчения.

Так, из практики было установлено, что предварительно обожженные материалы измельчаются гораздо эффективнее, чем материалы, не прошедшие термической обработки [50]. Это может быть связано с:

- полиморфными превращениями, которые сопровождаются значительным изменением объема, что вызывает растрескивание;
- быстрым резким охлаждением материалов после обжига до обычной температуры, что приводит к возникновению множества макро- и микротрещин в них.

В современных условиях Украины не всегда экономически целесообразно производить предварительную термическую обработку сырья, но в стране существует сырье техногенного происхождения, которое подвергалось на стадии получения основного продукта определенной термической обработке и, соответственно, может быть в дальнейшем эффективно применено при получении стеновых керамических материалов.

Измельчение (помол) материала может проводиться в различной среде, в основном в воздушной – это сухой помол и в жидкой – мокрый помол.

При сухом помоле большая активность вновь образованных поверхностей (нескомпенсированность разорванных связей) является причиной их воздействия на молекулы газов в окружающей среде, что способствует адсорбции этих молекул на поверхности зерен измельчаемого материала. Наиболее легко сорбируются молекулы воды H_2O , поскольку имеют большой дипольный момент. Адсорбция H_2O приводит к поверхностному взаимодействию молекул воды с частицами твердого тела (электростатическое, ориентационное дисперсное взаимодействие, посредством водородных связей), что вызывает частичное компенсирование разорванных связей и понижение уровня поверхностной энергии [43].

Поэтому при сухом помоле отмечается сильный разогрев измельчаемого материала (до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше), десорбция молекул H_2O с поверхности зерен и аморфизация приповерхностных слоев зерен (на глубине до 15–16 нм) [43].

При мокром помоле иная картина. При ступенчатом разрушении твердых тел (развитие микротрещин) молекулы H_2O , проникая в микротрещины, препятствуют обратному замыканию (когезии) связей между узлами решетки при временном снятии нагрузки, тем самым снижая вероятность самозалечивания трещин и затраты энергии на эту непроизводительную статью расходов энергии (рис. 1.4)

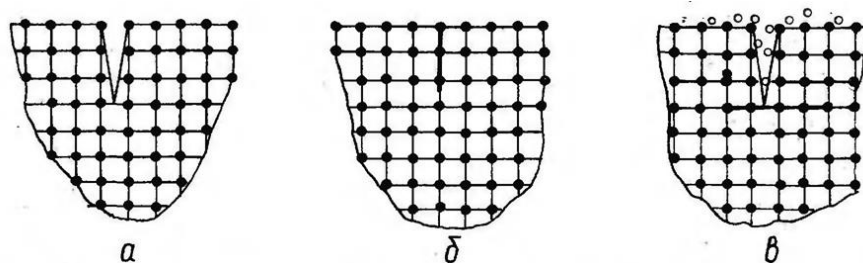


Рис. 1.4. Схема проникновения молекул H_2O в микротрещину [43], где: а – микротрещина; б – залечивание микротрещины при отсутствии жидкости; в – проникновение молекул H_2O в микротрещину

Вода образует на поверхности зерен измельчаемого материала довольно плотные полимолекулярные оболочки толщиной до 1–10 нм. Эти

оболочки обладают упругими свойствами, изменяющимися с изменением их толщины. Молекулы воды в таких оболочках расположены ориентированно к поверхности зерен. Такая вода отличается повышенной плотностью (от 1,2 до 2,4 г/см²), пониженной теплоемкостью и замерзает при -78 °С. По мере удаления от поверхности зерен вода постепенно становится обычной свободной водой, определяющей текучесть суспензии [43].

Взаимодействие воды с поверхностными узлами зерен (адгезия) вызывает понижение уровня поверхностной энергии от σ_0 (в вакууме) до $\sigma_{т.ж.}$ (в жидкости) [43].

Наличие водных оболочек вокруг зерен резко снижает трение между зернами (вода действует как смазка), агрегацию зерен, следовательно, и их разогрев в ходе помола. Аморфизация приповерхностных участков зерен также уменьшается (по Г. С. Ходакову, толщина аморфизованного слоя в этом случае составляет 1,6–2,0 нм). Это означает, что при мокром помоле из подводимого к твердому телу количества энергии на деформацию решетки и ее раскол приходится большая ее часть, чем при сухом помоле, что позволяет в несколько раз повысить эффективность процесса измельчения и сократить удельные затраты энергии на помол.

Еще более эффективно протекает измельчение материалов при наличии поверхностно-активных веществ (ПАВ), под которыми понимают вещества органической природы, способные избирательно адсорбироваться на поверхности зерен твердого тела с вытеснением предварительно связанной с ней адгезионной пленки воды. Такими ПАВ являются жирные кислоты с достаточно большими углеводородными радикалами, соли жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины т. д. Молекулы ПАВ обладают большим дипольным моментом, чем молекулы H₂O, и, следовательно, большим сродством к поверхности твердого тела. При адсорбции этих молекул поверхностная энергия частиц твердого тела понижается больше, чем при адсорбции молекул воды [43].

Считается, что ПАВ, которые применяются в качестве добавок в малых количествах, могут служить регуляторами свойств концентрированных минеральных дисперсий. Изучению их влияния на керамические массы в технологии стеновых материалов посвящены работы П. А. Ребиндера, П. П. Будникова, А. И. Августинника, Г. В. Куколева, А. А. Крупы, К. К. Стрелова, Л. И. Кульчицкого, Г. И. Книгиной, В. Ф. Завадского и др.

Применение ПАВ позволяет сократить длительность помола. ПАВ, вытесняя связанную воды с поверхности твердых частиц и переводя ее в свободную, повышают текучесть суспензии и позволяют снизить на 3–5 % влажность последних при сохранении системой нужной текучести [43].

К. К. Стрелов и П. С. Мамыкин называют такого рода вещества – понизители твердости (вещества, облегчающие деформацию и механическое разрушение твердых тел) [58]. При помоле материалов в присутствии понизителей твердости происходят одновременно два процесса: во-первых, понизители твердости, адсорбируясь на твердых частицах, вызывают понижение пределов упругости, текучести и прочности и этим облегчают помол, во-вторых, жидкость, проникая в микротрещины зоны предразрушения, оказывает расклинивающее давление на стенки трещин (капиллярные явления 2-го рода). Понизителями твердости – ПАВ – могут быть водные растворы многих минеральных солей: поваренная соль, хлористые соли кальция, магния и алюминия, силикаты или органические поверхностно-активные вещества в виде истинных или коллоидных растворов, например, мыла в щелочном растворе и др. [58].

Одним из методов повышения качества керамических масс является использование жизнедеятельности бактерий, участвующих в разложении органических веществ и разрушении глинистых минералов, что увеличивает пластичность сырья.

Исследованиями профессора А. С. Власова и его учеников установлено, что в наибольшей степени воздействию бактерий подвергается монтмориллонит (разрушению подвергается 62,3 % массы исходного

минерала, перешло в раствор 48,9 %), гидрослюда (соответственно 38,1 и 29,6 %) и каолинит (соответственно 33,4 и 23,1 %). Кварц по сравнению с глинистыми минералами разрушается в значительно меньшей степени (соответственно 1,4 и 1,1 %). В порядке увеличения биологической активности минералы располагаются в такой последовательности: монтмориллонит, гидрослюда, каолинит и кварц [43].

Разрушение и растворение минералов силикатными бактериями, по-видимому, связано с действием выделяемых ими органических кислот, катализируемых ферментами. Водорастворимые соединения, образующиеся под воздействием бактерий на минералы, проявляют себя в комплексе как поверхностно-активные вещества [43].

Р. Шрадер с сотрудниками обнаружил, что при обработке каолинита в вибротомельнице происходит нарушение связей между октаэдрическими и тетраэдрическими слоями с образованием аморфных оксидов кремния и алюминия [50, 59].

Рядом авторов было установлено, что разупорядочивание каолинитовой структуры при механоактивации происходит либо путем беспорядочного смещения слоев, либо разворотом их на 120° по отношению друг к другу [60]. Такие смещения являются энергетически выгодными, так как сохраняют в зоне сдвига неизменным характер водородных связей смежных слоев.

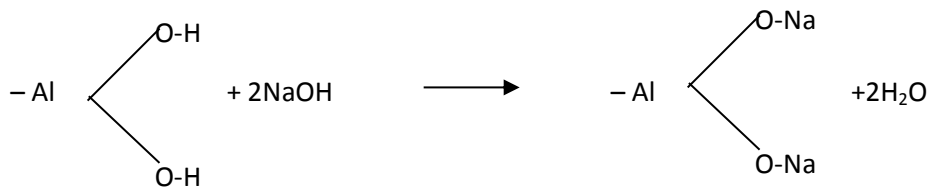
Одним из эффективных способов регулирования структурно-механических свойств минеральных дисперсий считается их химическая активация, которая заключается в том, что в дисперсную систему вводят кислоты, щелочи, поверхностно-активные вещества или водорастворимые полимеры [61–63]. Результатом химической обработки глинистых дисперсий являются процессы самопроизвольного диспергирования частиц дисперсной фазы [64], разрыхления стенок ячеек образцов глин, когда их четко очерченные формы сменяются размытыми очертаниями [65], изменения обменной емкости [66] и др. [67]. Поскольку каолин обычно плохо

диспергируется, было высказано предположение, что высокой степени его дисперсности можно достичь в результате механохимической обработки в растворах различных диспергентов [68, 69]. Естественно, что особое значение при этом имеют природа применяемого пептизатора, заряд частиц дисперсной фазы и рН среды.

Структура поверхности боковых граней кристаллов каолинита существенно отличается от структуры базальных плоскостей, следовательно, распределение заряда на поверхности минерала крайне неравномерно. При всех значениях рН выше изоэлектрической точки частицы каолинита несут в целом отрицательный заряд. Это обусловлено [70] в основном наличием разорванных связей на боковых гранях кристаллов. В то же время поверхности боковых граней каолинитовых частиц, где связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ и $=\text{Al}-\text{O}-\text{Al}=\text{}$ нарушены, способны к взаимодействию с потенциалопределяющими ионами H^+ и OH^- , вследствие чего поверхностный потенциал ребер является функцией рН среды [69]. Так, по мере смещения рН в кислую среду увеличивается плотность положительного заряда на боковых гранях каолинита. При $\text{pH} > 7$ ребра частиц приобретают отрицательный заряд благодаря диссоциации кислых $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ групп. В этом состоянии возникновение каких-либо коагуляционных контактов между частицами невозможно. Система предельно диспергирована и дефлокулирована, а ее предел текучести имеет минимальное значение. Эта область рН является наиболее благоприятной для каолинита [69]. Из-за анизотропии и двойственности электрической природы частиц в дисперсиях каолинита возможны различные типы коагуляционных контактов: «ребро – плоскость», «ребро – ребро», «плоскость – плоскость». Причем с изменением рН среды наблюдается переход от одного типа контактов к другому. Многие авторы причину изменения технологических свойств глинистого сырья при химической активации видят именно в изменяющейся электрической топографии глинистых частиц [50, 66, 69–75], которая обусловлена ионообменными реакциями. Считается, что в щелочной среде происходит

диссоциация OH групп, связанных с атомами алюминия на границах октаэдрического слоя по кислотному типу [69].

В связи с этим поглощение ионов H^+ и OH^- в щелочной среде обусловлено увеличением емкости обмена глин за счет замещения на Na^+ ионов H^+ из OH - групп:



Разрушение кристаллической решетки глинистых минералов при химической активации, а также связанное с ним разрушение части обменных центров имеет место быть. Следствием химического разрушения является изменение обменной емкости глин на величину, которая определяется их минеральным составом. Разрушение первичных агрегатов и их гидратных оболочек способствует образованию более компактной системы в результате переориентации частиц – зародышей коагуляционной структуры и возникновению дальнедействующих связей между ними.

Далее рассмотрим формирование структуры керамического черепка с участием жидкой фазы. Формирование керамического черепка в кирпиче, обуславливающее его прочность, происходит в основном в результате спекания дисперсных коллоидных и микрочастиц сырья с участием жидкой фазы. Жидкая фаза, кристаллизуясь, выполняет роль связки, цементирующей дисперсные частицы в монолит. Процессы, происходящие при спекании с участием жидкой фазы, зависят от начальной пористости сырца, количества жидкой фазы, размера частиц, степени смачивания твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и др. Они зависят также от происхождения жидкой фазы: появилась ли жидкая фаза вследствие расплавления легкоплавкого компонента смеси или вследствие «контактного» плавления,

когда жидкая фаза возникает при температуре более низкой, чем температура плавления компонентов смеси [76].

Добавка щелочных оксидов R_2O снижает температуру образования жидкой фазы. Так, при обжиге каменной глины Li_2O снижают эту температуру с $1175\text{ }^{\circ}C$ до $800\text{ }^{\circ}C$, Na_2O – до $875\text{ }^{\circ}C$, K_2O – до $925\text{ }^{\circ}C$ [77].

Наибольшее участие в формировании жидкой фазы в контактных зонах принимают адсорбированные катионы натрия и поверхность коллоидных, а также микрочастиц из SiO_2 .

Соединения системы Na_2O-SiO_2 по сравнению с большинством других силикатных соединений весьма легкоплавкие. Диаграмма системы Na_2O-SiO_2 является ярким примером того, насколько сильно может понижаться температура плавления смесей за счет образования эвтектик (рис. 1.5, 1.6) [78].

Так, в этой системе самую легкоплавкую эвтектику с температурой плавления $793\text{ }^{\circ}C$ имеет дисиликат натрия $Na_2O \cdot 2SiO_2$ (NS_2), содержащий 26,1 % Na_2O и 73,9 % SiO_2 . Из расплава, близкого к NS_2 , кристаллизуется α - NS_2 , который образует твердый раствор с SiO_2 при температурах выше $768\text{ }^{\circ}C$. При охлаждении α - NS_2 переходит в β - NS_2 . В этом случае твердый раствор устойчив до $768\text{ }^{\circ}C$ [78]. Второй эвтектике соответствует температура $846\text{ }^{\circ}C$. Из расплава, близкого к этой эвтектике, выделяется NS и твердый раствор, который в интервале температур $706-678\text{ }^{\circ}C$ распадается на NS и α - NS_2 .

На рисунке 1.7 представлена диаграмма состояния системы K_2O-SiO_2 по Крачеку, Боуэну и Морею [78].

В данной системе самую легкоплавкую эвтектику с температурой плавления $742\text{ }^{\circ}C$ имеет $K_2O \cdot 4SiO_2$ + дисиликат калия + жидкость, содержащие 32,4 % K_2O и 67,6 % SiO_2 .

Второй эвтектикой является тридимит + $K_2O \cdot 4SiO_2$ + жидкость с температурой плавления $767\text{ }^{\circ}C$, содержащий 26,4 % K_2O и 73,6 % SiO_2 .

Следующую эвтектику имеет дисиликат калия $K_2O \cdot 2SiO_2 + K_2O \cdot SiO_2 +$ жидкость с температурой плавления $780^\circ C$, содержащие 54,5 % K_2O и 45,5 % SiO_2 .

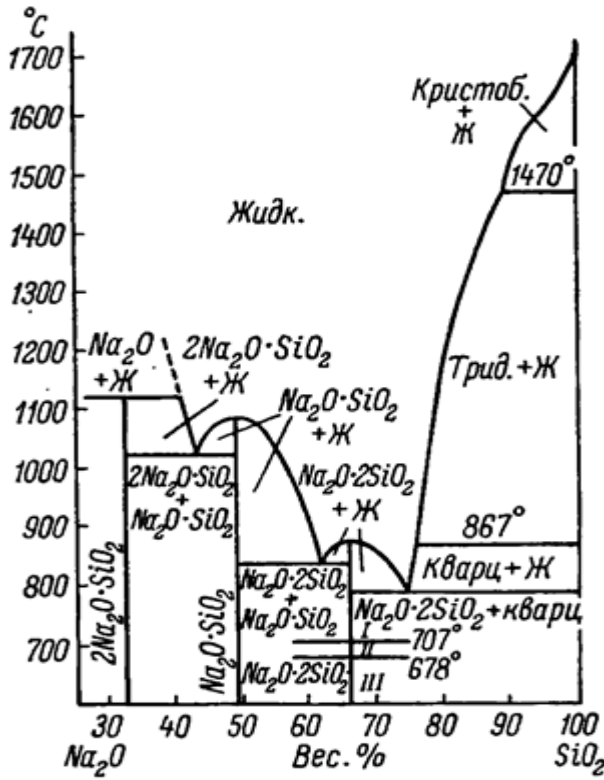


Рис. 1.5. Диаграмма состояния системы Na_2O-SiO_2 по Крачеку

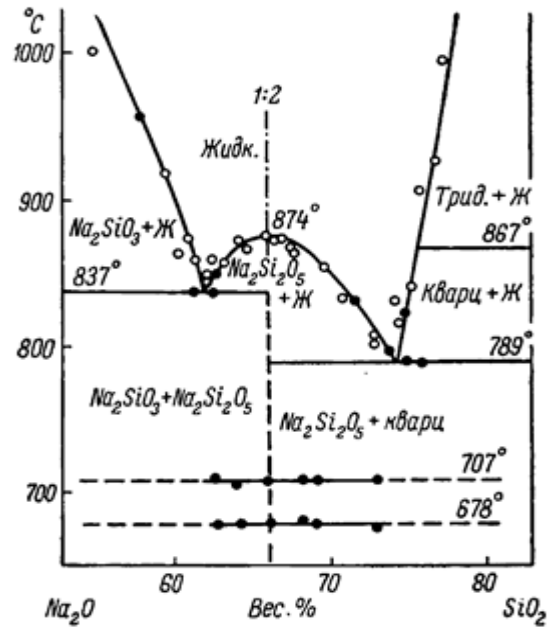


Рис. 1.6. Часть диаграммы состояния системы Na_2O-SiO_2 по Крачеку

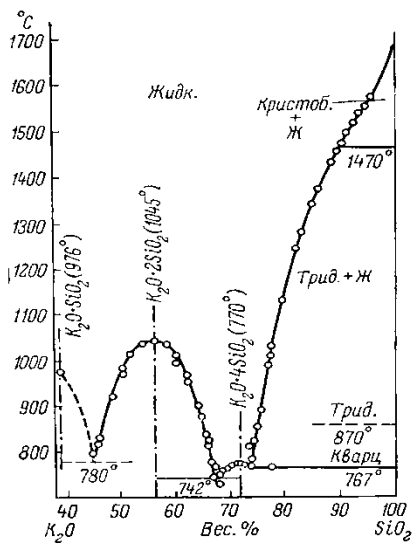


Рис. 1.7. Диаграмма состояния системы K_2O-SiO_2 по Крачеку, Боуэну и Морю

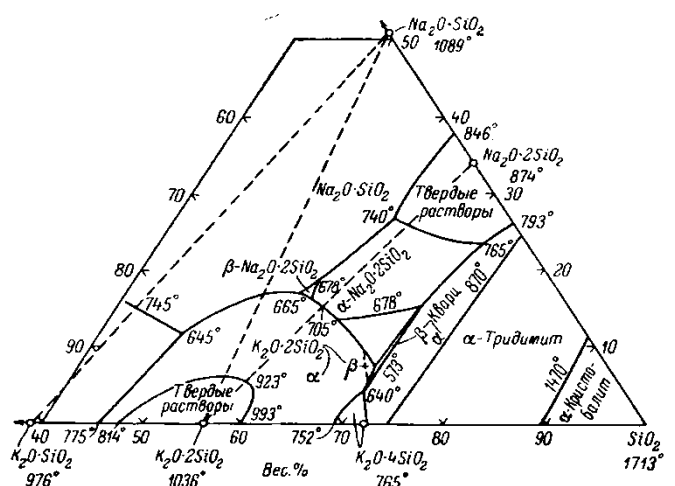


Рис. 1.8. Диаграмма состояния системы $Na_2O \cdot SiO_2-K_2O \cdot SiO_2-SiO_2$ по Крачеку

Крачеком была изучена часть системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, охватывающая область, расположенную между метасиликатами калия и натрия и кремнеземом (рис. 1.8–1.10) [79]. В этих пределах образования тройных соединений не обнаружено. Установлена небольшая взаимная растворимость дисиликатов калия и натрия ($\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) [79].

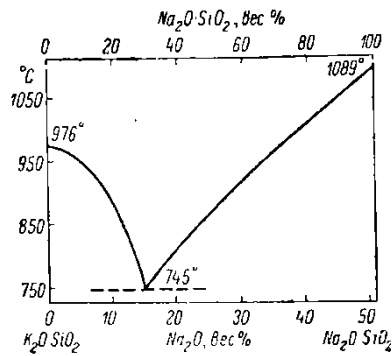


Рис. 1.9. Диаграмма состояния частной системы $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ по Крачеку

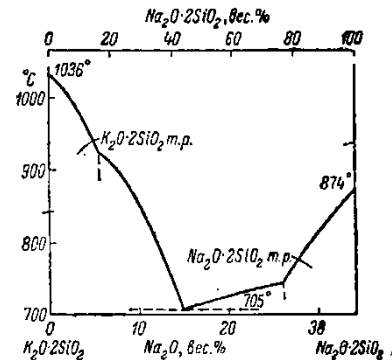


Рис. 1.10. Диаграмма состояния частной системы $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ по Крачеку

Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по Осборну и Муану представлена на рисунке 1.11. Тройными соединениями в системе являются распространенные природные алюмосиликаты: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (нефелин, карнегиит), $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ (жадеит) и $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ (альбит). При кристаллизации расплавов реализуются два тройных соединения – $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ (альбит) и $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (карнегиит). Жадеит кристаллизацией из расплава не получается [79].

Частная система $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ относится к простым эвтектическим; температура плавления эвтектики $767 \pm 30^\circ\text{C}$, состав: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ – 38 вес. %. Эта система не является бинарной, так как соединительная линия пересекает поля $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$. Фазы $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ и альбит несовместимы. Альбит очень трудно кристаллизуется – обязательно в присутствии минерализаторов (вольфрамат натрия, магнетит и т. д.).

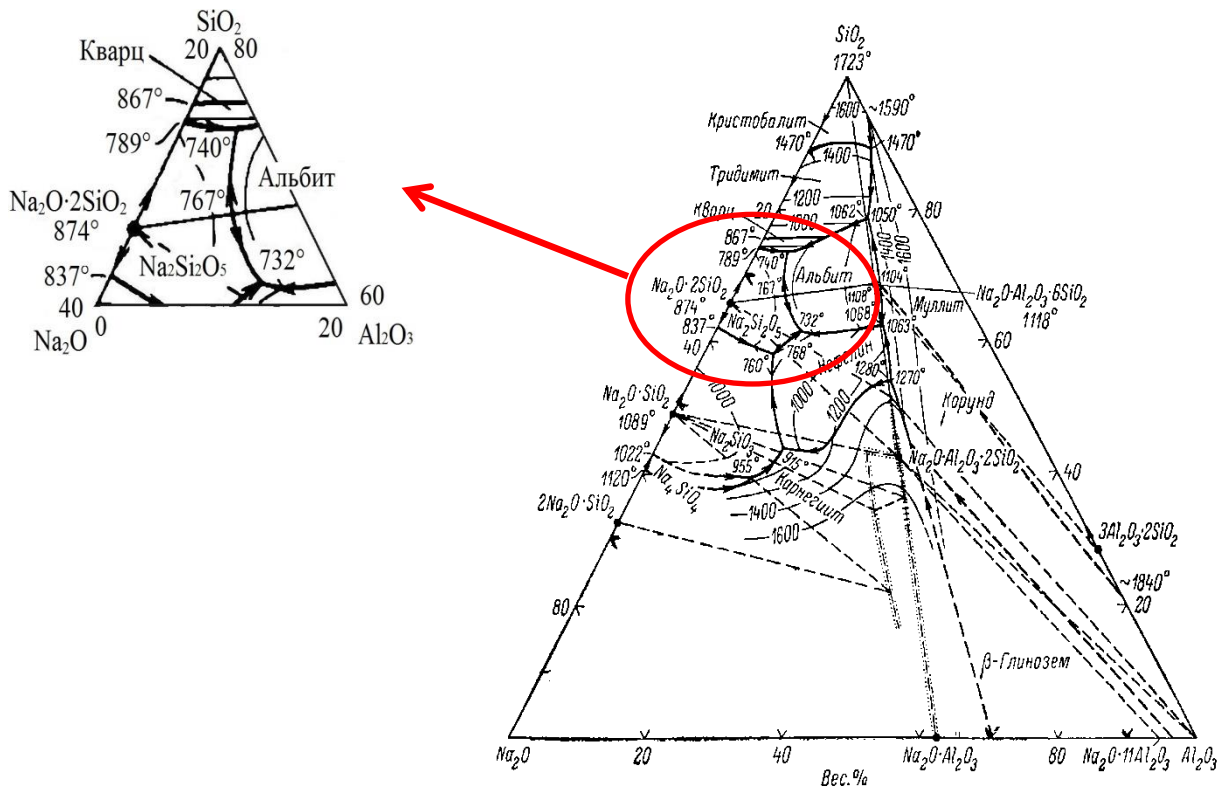


Рис. 1.11. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по Осборну и Муану с выделенным участком легкоплавких эвтектик

Было установлено, что альбит при температуре $700 \pm 25^\circ\text{C}$ переходит в высокотемпературную модификацию, которую Лавес называет анальбитом. Лавес и Чессон показали, что анальбит имеет более низкий показатель преломления и более высокий удельный объем, чем альбит.

Тщательные структурные исследования Фергусона с сотрудниками показали, что «диморфизм» $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ представляет типичный пример превращения «порядок – беспорядок». Проблемой упорядочения в группе полевых шпатов детально занимался Марфунин. Маккензи доказывал особый, непрерывный характер рассматриваемого превращения.

На рисунке 1.12. представлена диаграмма состояния системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по Осборну и Муану [79]. В системе имеются следующие тройные соединения: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – кальсилит; $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ – лейцит; $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – калиевый полевой шпат (микроклин, ортоклаз и санидин).

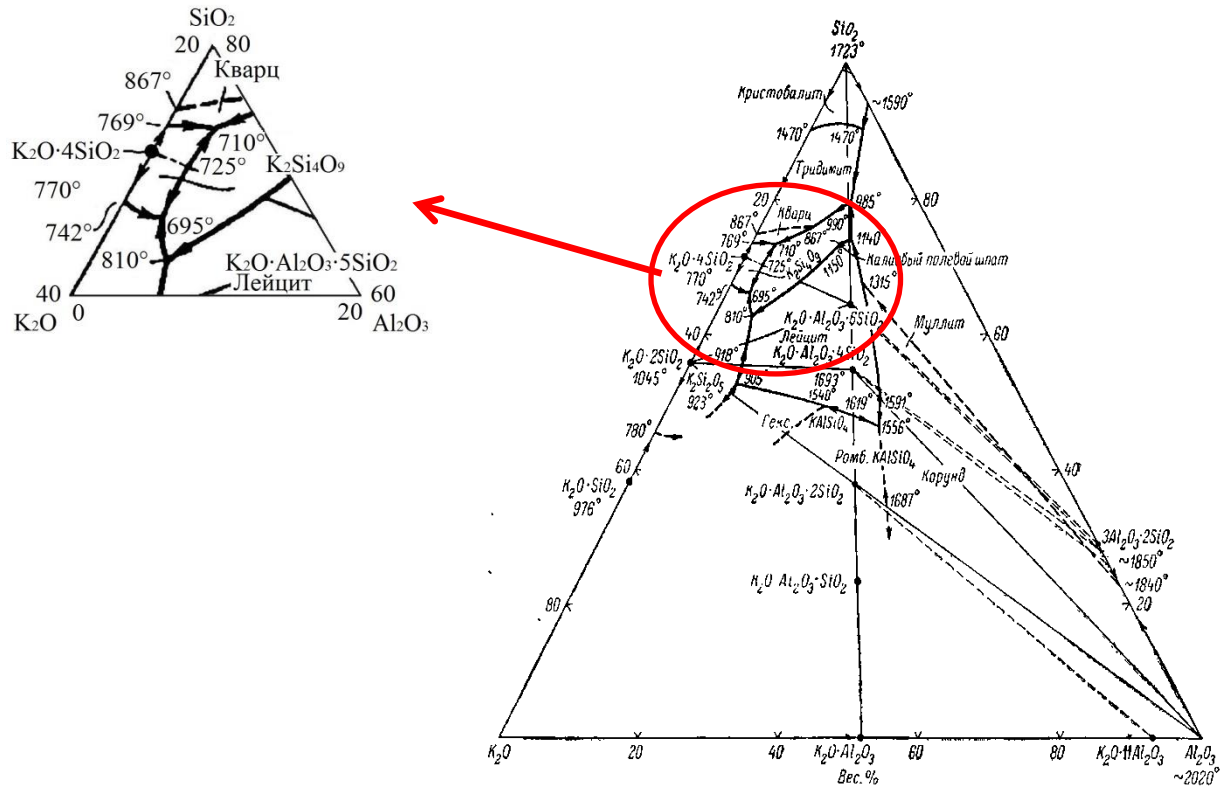


Рис. 1.12. Диаграмма состояния системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ по Осборну и Муану с выделенным участком легкоплавких эвтектик

В данной системе самую легкоплавкую эвтектику имеет калиевый полевои шпат + калиевый тетрасиликат + калиевый дисиликат + жидкость с температурой расплава $695 \pm 5^\circ C$ следующего состава: $K_2O - 30,4 \%$, $Al_2O_3 - 3,2 \%$, $SiO_2 - 66,4 \%$. Вторую эвтектику имеет калиевый полевои шпат + кварц + калиевый тетрасиликат + жидкость с температурой расплава $710 \pm 20^\circ C$ следующего состава: $K_2O - 22,8 \%$, $Al_2O_3 - 3,3 \%$, $SiO_2 - 70,6 \%$.

Диаграмма частной двойной системы калиевый тетрасиликат – калиевый полевои шпат представлена на рисунке 1.13, состав эвтектики ($725 \pm 5^\circ C$) – $K_2O - 26,1$, $Al_2O_3 - 3,3$, $SiO_2 - 70,6$ мас. %.

Микроклин – наиболее низкотемпературная форма калиевого полевои шпата. Гольдсмит и Лавес показали, что решетка микроклина меняется в широких пределах, от моноклинной до триклинной.

Кальсилит KAlSiO_4 , по Ригби и Ричардсону, реализуется только в присутствии Na_2O при 650–1200 °С.

Некоторое количество данных оксидов содержится в самой глине. Так, каолинито-гидрослюдистые глины характеризуются сравнительно высоким содержанием R_2O и других оксидов-плавней. В процессе нагревания этих глин уже при относительно низких температурах образуется жидкая фаза за счет наиболее легкоплавких эвтектических смесей [77]. При этом более сложные смеси дают более легкоплавкие эвтектики. Например, трехкомпонентная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ дает эвтектики уже при температуре 725 °С [77].

Исследование глин с добавками щелочноземельных оксидов показало, что эти оксиды так же, как и щелочные, обуславливают снижение температуры появления жидкой фазы. Судя по диаграммам $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, минимальной температурой, при которой образуется жидкая фаза для системы с MgO , является 1345, BaO – 1240 и CaO – 1170 °С [77].

Однако из-за содержания в глине таких примесей как Fe_2O_3 R_2O возникают эвтектические расплавы более сложного состава и при более низких температурах.

Было отмечено поразительно сильное понижение температуры плавления (на несколько сот градусов) при добавлении всего 1 % Na_2O к смеси $\text{FeO}+\text{SiO}_2$, что видно на диаграмме состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ (рис. 1.14) [79]. Система была изучена Картером и Ибрагимом.

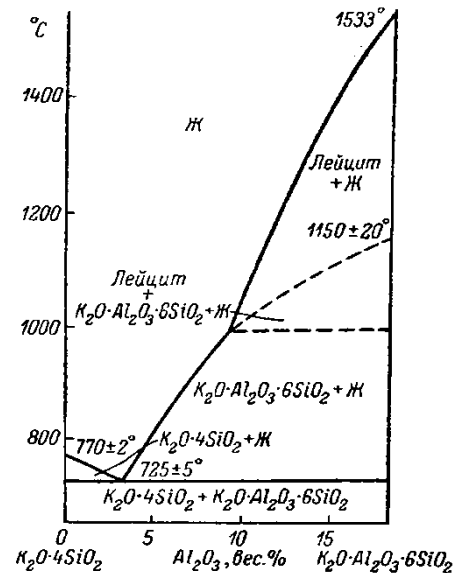


Рис. 1.13. Диаграмма состояния частной системы $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ по Шереру и Боуэну

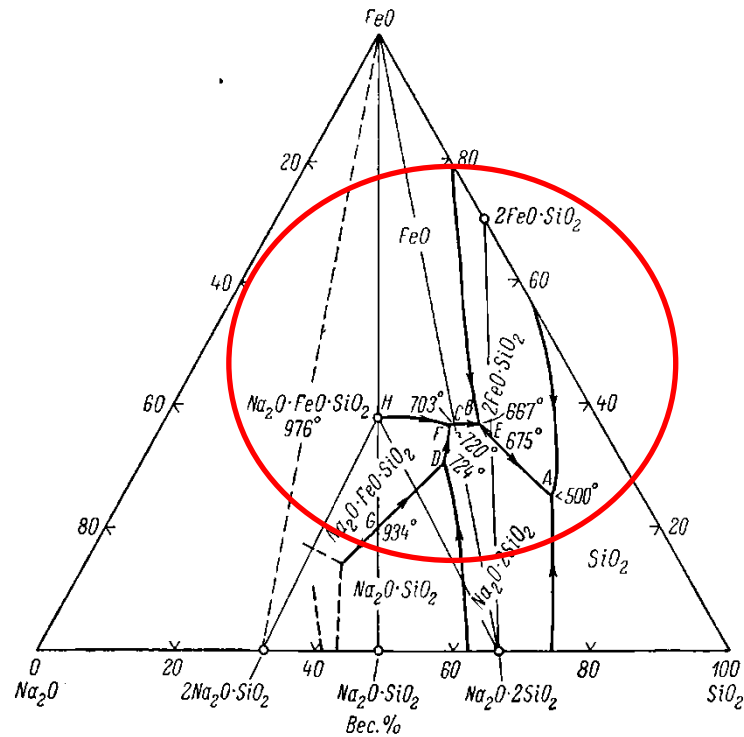


Рис. 1.14. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ по Картеру и Ибрагиму (с выделенным участком легкоплавких эвтектик)

Инвариантные точки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ представлены в таблице 1.1. [79].

Таблица 1.1

Инвариантные точки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$

Точки рис. 1.14	Фазы	Процесс	Состав, мас. %			Темпе- ратура, °C
			Na ₂ O	FeO	SiO ₂	
A	Na ₂ O·2SiO ₂ +2FeO·SiO ₂ +SiO ₂ + жидкость	Эвтектика	Определен приблизительно			Ниже 500
B	FeO+Na ₂ O·2SiO ₂ +2FeO·SiO ₂ + жидкость	“	18,5	35,5	46,0	667
C	FeO+Na ₂ O·FeO·SiO ₂ + Na ₂ O·2SiO ₂ +жидкость	“	23,0	35,5	41,5	703
D	Na ₂ O·SiO ₂ +Na ₂ O·FeO·SiO ₂ + Na ₂ O·2SiO ₂ +жидкость	Реакция	26,5	29,5	44,0	724
E	2FeO·SiO ₂ +Na ₂ O·2SiO ₂ +жидкость	Бинарная эвтектика	18,0	33,5	48,5	675
F	FeO+Na ₂ O·2SiO ₂ +жидкость	То же	22,0	36,0	42,0	720
G	Na ₂ O·FeO·SiO ₂ +Na ₂ O·SiO ₂ + жидкость	“ “	40,5	19,5	40,0	934
H	FeO+Na ₂ O·FeO·SiO ₂ +жидкость	Реакция	32,0	36,5	31,5	976

Картер и Ибрагим приводят ряд диаграмм частных двойных систем, из которых $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (рис. 1.15) и $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (рис. 1.16) не являются истинно бинарными.

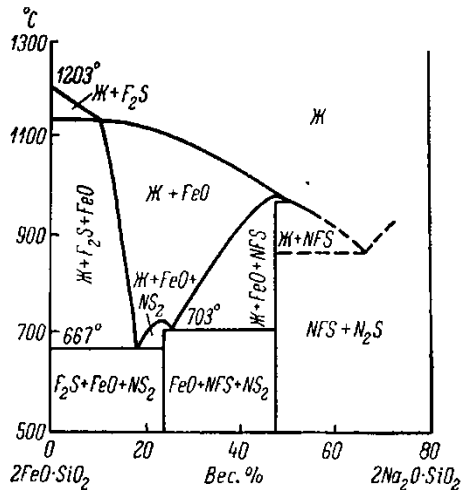


Рис. 1.15. Диаграмма состояния частной системы $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Система не является истинно бинарной (по Картеру и Ибрагиму)

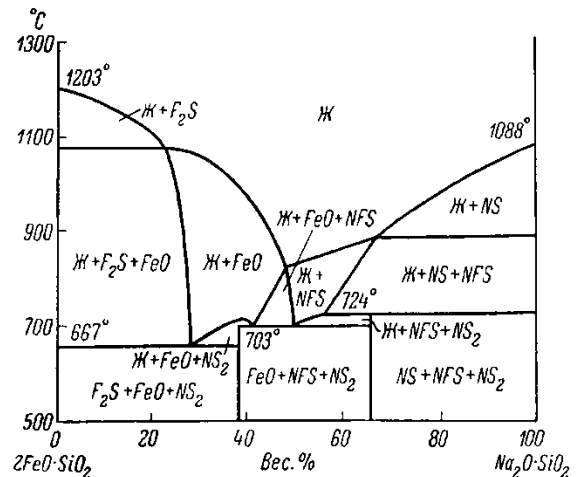


Рис. 1.16. Диаграмма состояния частной системы $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Система не является истинно бинарной (по Картеру и Ибрагиму)

Далее рассмотрим диаграмму состояния системы $\text{K}_2\text{O--FeO--SiO}_2$ [79]. Система изучена Реддером в области, охватывающей составы с отношением $\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2 < 1:2$. В расплаве содержится Fe_2O_3 , количество которого доходит до 6 вес. % в области, богатой Fe_2O_3 . Обнаружено два тройных соединения: $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{FeO}\cdot 3\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{FeO}\cdot 5\text{SiO}_2$. Диаграмма фазовых соотношений в условиях равновесия с металлическим железом приведена на рисунке 1.17.

Кристаллы $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{FeO}\cdot 3\text{SiO}_2$ образуют округлые зерна, бесцветные, плавящиеся без разложения приблизительно при 900°C . Кристаллы $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{FeO}\cdot 5\text{SiO}_2$ образуют изотропные двупреломляющие зерна. Иногда наблюдается аномальная интерференционная окраска красноватых и голубоватых тонов. Соединение плавится без разложения приблизительно при 900°C [79].

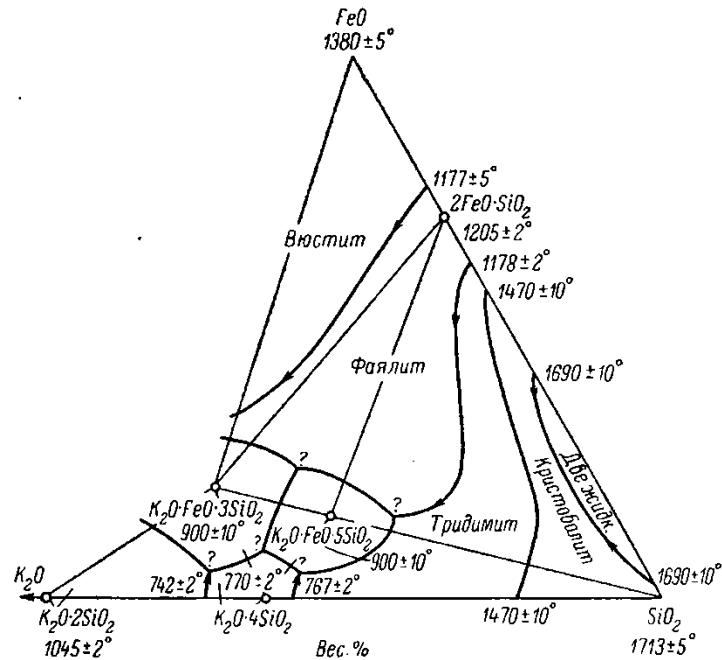


Рис. 1.17. Ориентировочная диаграмма состояния системы $K_2O-FeO-SiO_2$ по Реддеру

Система $Na_2O - Fe_2O_3 - SiO_2$ была изучена Боуэном и Шерером и Боуэном, Шерером и Виллемсом [79]. При повышенных температурах вследствие диссоциации окиси железа появляется небольшое (порядка 1 %) количество закиси железа (FeO), которым можно пренебречь. Обнаружено четыре тройных соединения: $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (акмит или эгирин), $5Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 8SiO_2$, $6Na_2O \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и $2Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$. На рисунке 1.18 показаны поля некоторых тройных соединений.

Направление пограничной линии тридимит – гематит указывает на малую вероятность существования соединения между Fe_2O_3 и SiO_2 и скорее говорит о том, что в расплавленном состоянии между этими окислами должна наблюдаться полная несмешиваемость.

Акмит $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ плавится инконгруэнтно, согласно данным Бэйли и Шерера, при 988 ± 5 °C с выделением гематита и жидкости, состав которой становится идентичным с составом акмита при 1310 °C [79].

Соединение $5Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 8SiO_2$ плавится конгруэнтно при 838 °C. Сильно основное соединение $6Na_2O \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$ имеет небольшое поле, пересекаемое линией, проходящей между $Na_2O \cdot SiO_2$ и Fe_2O_3 , и плавится

конгруэнтно при 1091 °С. Относительно существования соединения $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ высказываются сомнения. Инвариантные точки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представлены в таблице 1.2 [79].

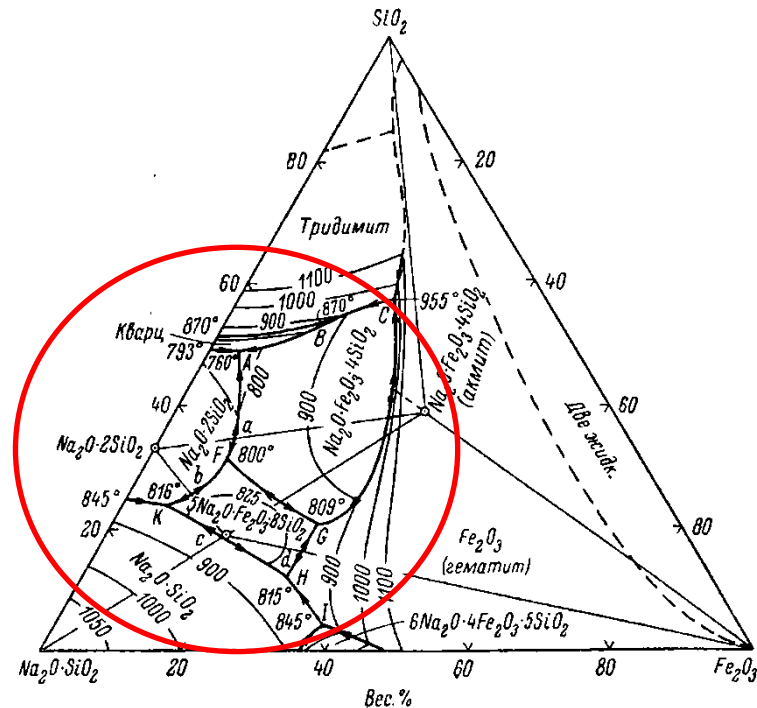


Рис. 1.18. Диаграмма состояния частной тройной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по Боуэну с сотрудниками (с выделенным участком легкоплавких эвтектик)

Таблица 1.2

Инвариантные точки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Точки рис. 1.18	Фазы	Состав, вес. %			Температура, °С
		Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	
A	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ (кварц) + Жидкость	46,6	49,2	4,2	760
B	SiO_2 (кварц) ↔ SiO_2 (тридимит)	31,0	54,2	14,8	870
C	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (тридимит) + Жидкость	20,5	57,8	21,7	955
A	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	54,8	35,0	10,2	810
F	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2 + 5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	57,8	31,2	11,0	800
B	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2 + 5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	65,5	25,6	8,9	818
C	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 + 5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	65,3	18,4	16,3	837
G	$5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Жидкость}$	50,7	20,5	28,8	809
D	$5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	55,0	16,2	28,8	816
H	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Жидкость}$	59,2	11,9	28,9	815
I	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2 + \text{Жидкость}$	58,6	4,4	37,0	845
K	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2 + 5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Жидкость}$	70,1	23,9	6,0	816
—	$5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	64,2	19,0	16,8	838

На рисунках 1.19–1.22 представлены четыре частные двойные системы.

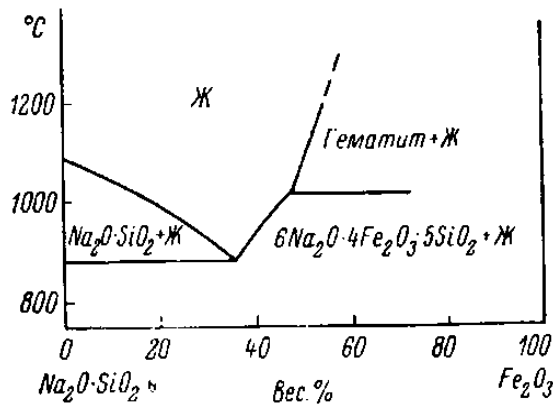


Рис. 1.19. Диаграмма состояния частной системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ по Боуэну с сотрудниками

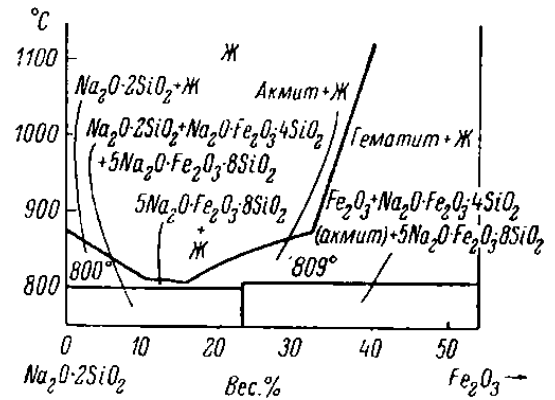


Рис. 1.20. Диаграмма состояния частной системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ по Боуэну с сотрудниками

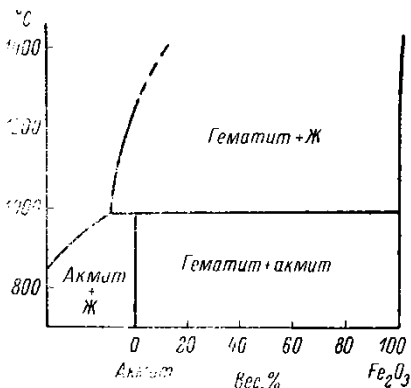


Рис. 1.21. Диаграмма состояния частной системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ по Боуэну с сотрудниками

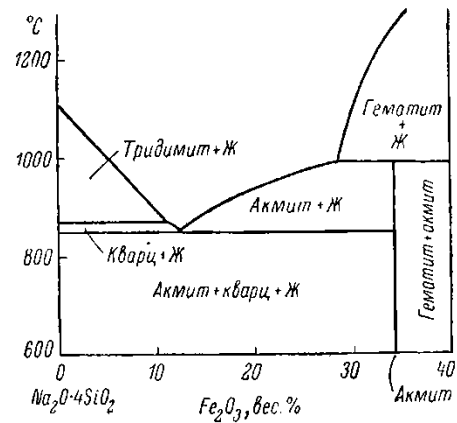


Рис. 1.22. Диаграмма состояния частной системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ по Боуэну с сотрудниками

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ частично была изучена Фаустом, разрез $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ представлен на рисунке 1.23, который следует считать псевдобинарным.

В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ существуют соединения, аналогичные соединениям в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, а именно: Fe-ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, Fe-лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ и Fe-калиофилит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Эти тройные соединения показаны на рисунке 1.24 [79].

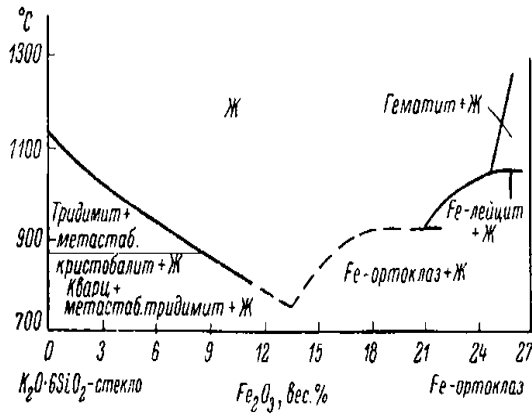


Рис. 1.23. Диаграмма состояния частной системы $K_2O \cdot 6SiO_2 - K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SiO_2$

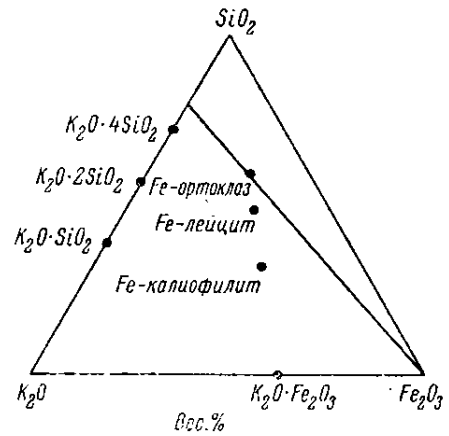


Рис. 1.24. Тройные соединения в системе $K_2O - Fe_2O_3 - SiO_2$ по Фаусту

При получении стеновой керамики взаимодействие между компонентами представленных систем происходит одновременно, т. е. сырьевая смесь представлена в общем восьмикомпонентной, девяти или более компонентной системой, состоящей, например, из $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Данные системы исследуют, разложив на подсистемы, что было показано выше. Определить все пары сосуществующих фаз, не говоря уже о более сложных комбинациях, сложно, а в некоторых случаях не представляется возможным. Важнейшие щелочесодержащие соединения из восьмикомпонентной системы $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ приведены в таблице 1.3 [80].

Таблица 1.3

Важнейшие соединения восьмикомпонентной системы

Соединение	Температура плавления, °C
$Na_2Si_3O_7$ (или $Na_2Si_{2,7}O_{6,4}$)	799
$K_2Si_3O_7$	около 827
$K_2Si_4O_9$	770
$Na_4Mg(SiO_3)_3$	870
$Na_2Mg_2Si_4O_{11}$	818
$Na_4Mg_2Si_4O_{10}$	818
$Na_2MgSi_3O_8$	785
$Na_8Fe^{2+}_6Si_{15}O_{40}$	777
$Na_{10}Fe^{3+}_6(SiO_3)_8$	837

Адсорбированные на поверхности коллоидных и микрочастиц катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} в контактных зонах также могут образовывать соединения, являющиеся мостиками между этими частицами и приводящие к упрочнению керамического черепка. В целом в контактных зонах могут формироваться сложные соединения, которые образуют на контактах точечные расплавы после кристаллизации, являющиеся мостиками между частицами различного уровня.

1.4 Научная гипотеза, цель и задачи исследований

На основании проведенного литературного анализа сформулирована научная гипотеза, заключающаяся в следующем: управление формированием структуры и свойствами стеновой керамики, полученной при пониженной температуре обжига, возможно за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями, приводящей к формированию в контактных зонах низкоплавких эвтектик, которые при охлаждении, кристаллизуясь, объединяют минеральные частицы в монолит.

На основании вышеизложенного в диссертационной работе сформулированы цель и задачи исследований.

Целью работы является создание стеновой керамики упрочненной структуры при пониженных температурах обжига за счет научнообоснованной модификации механически активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями.

Задачи исследований:

- анализ технологии производства, физико-химических процессов формирования структуры стеновой керамики и факторов, влияющих на температуру обжига;

- обоснование выбора модификаторов и создания необходимых условий для снижения температуры обжига стеновой керамики и исследовать механизм их влияния и процессов структурообразования;
- композиционное построение систем керамических масс с пониженной температурой спекания, с использованием побочных продуктов производства и исследование закономерностей влияния модификаторов и условий на физико-механические свойства стеновой керамики;
- исследование технологических особенностей изготовления стеновой керамики при пониженной температуре обжига для разработанных систем;
- разработка технологических схем производства стеновой керамики при пониженной температуре обжига с использованием побочных продуктов производства и расчет технико-экономической эффективности.

РАЗДЕЛ 2

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ

2.1 Предпосылки использования модификаторов в производстве стеновой керамики

Формирование керамического черепка в кирпиче, обуславливающее его прочность, происходит в основном в результате спекания дисперсных коллоидных и микрочастиц сырья с участием жидкой фазы. Жидкая фаза, кристаллизуясь, выполняет роль связки, цементирующей дисперсные частицы в монолит. Процессы, происходящие при спекании с участием жидкой фазы, зависят от начальной пористости сырца, количества жидкой фазы, размера частиц, степени смачивания твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и др. Они зависят также от происхождения жидкой фазы: появилась ли жидкая фаза вследствие расплавления легкоплавкого компонента смеси или вследствие «контактного» плавления, когда жидкая фаза возникает при температуре более низкой, чем температура плавления компонентов смеси [79].

В Украине заводы по производству керамического кирпича работают в основном на суглинках, относящихся к типу низкосортного отощенного сырья. Зерновой состав суглинков представлен следующими частицами в масс. %: песчаными (1–0,05 мм) в количестве 9–10; пылеватыми грубодисперсными (0,05–0,005 мм) – 70–80; глинистыми мелкодисперсными (менее 0,005 мм) – 17–19.

Минералогический состав суглинков песчаной и пылевидной фракции в основном представлен кварцем и в значительно меньшем количестве полевыми шпатами, глинистой фракцией, гидрослюдой и монтмориллонитом.

Производство керамического кирпича из суглинков требует высоких температур обжига и больших затрат топливно-энергетических ресурсов. Поэтому в промышленных регионах для производства керамического кирпича ученые рекомендуют применять сырье техногенного происхождения (отходы различных производств), содержащее несгоревшие угольные частицы, щелочи и железосодержащие компоненты. При этом техногенное сырье может использоваться в качестве как основного, так и дополнительного.

В технологии производства стеновых керамических материалов используют следующие отходы: производства стекла; вскрышные породы угольных разрезов; шлаки фосфорного производства и концентраты, полученные из «хвостов» обогащения железных и редкометаллических руд; отсеvy дробления гранитных пород; отходы металлургических, машиностроительных, химических производств; отходы теплоэлектростанций; горно-обогатительных комбинатов и др. [81–87].

Основные требования к отходам для изготовления керамики в общем виде следующие: высокое содержание силикатов и алюмосиликатов, ограниченное содержание карбонатов и других соединений, разлагающихся при нагревании с выделением газов; низкое (менее 1 %) в пересчете на SO_3 содержание серы; отсутствие хлоридов, фторидов и других соединений, выделяющих при нагревании токсичные газы; ограниченное содержание грубодисперсных зерен [25].

В последнее время в публикациях [88–101] и др. приводятся сведения о перспективах использования вторичного сырья (отходов различных отраслей промышленности) в производстве строительных материалов. Данное направление, называемое рециклингом, становится все более актуальным из-за ежегодного увеличения количества образующихся на различных предприятиях отходов. Отходы зачастую хранятся на специальных полигонах (в шламохранилищах, шламонакопителях), занимая огромные площади и ухудшая состояние окружающей среды [102–104]. Перспектива

рециклинга состоит в том, что при возвращении отходов в производственный цикл снижается материалоемкость производства, повышается его рентабельность, устраняется отрицательное экологическое воздействие на окружающую среду при долговременном хранении [93], что позволяет создавать ресурсосберегающие технологии, являющиеся важнейшим условием повышения конкурентоспособности выпускаемой продукции [91–93, 99, 105–115].

Резервом для получения стеновых материалов на основе алюмосиликатного сырья могут быть минеральные и органоминеральные отходы [116, 117], обладающие комплексом полезных свойств.

Техногенные отходы, такие как доменные шлаки, золошлаковые отходы ТЭС, хвосты ГОКов – это «энергетические консервы» [116], в них законсервированы: тепловая энергия огненножидкого расплава шлаков; химическая, пуццолановая – гидратационная энергия активных зол; механоактивационная энергия дробления и помола; энергия, затраченная на вскрышные и горнодобывающие работы; энергия сушки и обезвоживания зол уноса в электрофильтрах ТЭС.

В настоящее время золошлаковые отходы являются одним из наиболее перспективных и востребованных видов техногенного сырья. Достоинство заключается в том, что в их составе содержатся как минеральные частицы, так и остатки несгоревшего угля, которые образуют готовый отощающе-выгорающий комплекс [116].

По данным В. Н. Бурмистрова, применение топливосодержащих добавок – зол ТЭС и хвостов обогащения – позволяет уменьшить расход кондиционного топлива, а также улучшить прочность и морозостойкость кирпича [118].

Из литературных источников [119] известно, что на основе терриконов различных угольных месторождений получают строительные материалы различного состава и назначения, в том числе керамические материалы.

Эксперименты, проведенные Б. С. Баталиным, Т. А. Белозеровой и др., показали, что наиболее реальный способ переработки терриконигов можно осуществить лишь с применением высокотемпературных технологических процессов [120, 121]. Исследуемые этими авторами [121] терриконики представлены двумя разновидностями отвальных пород: «черными» – углистыми глинистыми сланцами и аргиллитами; «красными» – так называемыми горелыми породами, подвергшихся обжигу в результате самовозгорания сланцев и аргиллитов. Химический состав терриконигов обоих видов примерно соответствует составу кирпичных глин. Оба вида терриконигов присутствуют в виде крупного щебня и песка [122]. При этом черный сланец содержит глинистые минералы типа каолинита и иллита, а также полевые шпаты, хлориты и серицит. Кроме того, в них содержится кварц, корунд, магнетит, гематит, сульфаты, карбонаты, сульфиды и самородная сера [121]. Формовочной массы из терриконигов с использованием в качестве глины, при котором получается черепок наилучшего качества, мас. %: черного терриконика – 45; красного – 45; глины – 10; воды – 7 [121]. Исследования показали, что оптимальная степень измельчения возникает при дроблении и последующем помоле до полного прохождения через сито 0,63. При этом после обжига получается равномерно обожженный черепок без дефектов. Интервал спекания, установленный данными авторами экспериментально по величине водопоглощения, составляет 950–1100 °С, оптимальная температура спекания 1050 °С, время спекания в лабораторной муфельной печи 6–8 часов. Полученные образцы имеют прочность при сжатии 15,6 МПа, плотность 1510 кг/м³, водопоглощение 10,1 %, коэффициент размягчения 0,97, при испытании на морозостойкость образцы выдержали без потери массы 50 циклов [121].

Добавка в формовочную массу расщепленных олигопептидов в виде концентрата БГ-20 повышает прочность керамического черепка [120]. Причиной повышения прочности керамического черепка, согласно гипотезе автора [120], является синтез наноструктурных элементов в процессе обжига

формовочной массы, содержащей олигопептиды. Эти элементы могут служить центрами кристаллизации [123]. По принятой в [124] классификации такой материал называется нанокомпозитом. Проведенные исследователями эксперименты с добавлением БГ-20 (4–6 %) в составы керамической массы с использованием терриконигов показали увеличение прочности образцов до 250 МПа [121].

Исследования по использованию топливосодержащих сланцев в качестве отощающей и выгорающей добавок представлены в работах [125, 126]. Минеральные отходы низкотемпературной переработки сланца на опытной установке в режиме «кипящего слоя» представляют собой технологический полукокс, который содержит значительное количество не выгоревших соединений и органики (п.п.п. 14–18 %). Наличие в сыром сланце и сланцевом полукоксе значительного количества невыгоревших соединений и органики создает предпосылки для их эффективного применения в качестве топливосодержащих добавок при производстве керамических материалов повышенной пористости. Добавка сланца вводится в количестве от 5 до 20 %, а сланцевого полукокса – 15–35 % [125, 126].

Юго-восток Украины является крупным промышленным центром страны, где накопилось большое количество отходов. Доля использованного вторичного сырья в производстве строительных материалов незначительна. Медленное освоение отходов обусловлено недостаточным исследованием как самого сырья, так и физико-химических процессов, происходящих в составах керамических масс при термической обработке.

Значительным источником вторичных ресурсов являются горнодобывающая и горноперерабатывающая отрасли промышленности. Отходы углеобогащения являются по своим свойствам важным компонентом сырьевых смесей для получения керамических строительных материалов с улучшенными свойствами.

Основным показателем, определяющим область и способ применения углеотходов, является содержание в них углерода. Углеотходы с

содержанием углерода более 24 % рационально дополнительно обогащать или применять как топливо. Отходы с содержанием углерода от 3 до 24 % могут использоваться в строительстве дорог и земельных сооружений, получении строительных материалов и др.

Ежегодно на предприятиях угольной промышленности Украины образуется свыше тонн отходов добычи и обогащения угля различных месторождений, отличающихся по своему минералогическому составу, содержанию углерода и других составляющих. Значительное количество этих отходов, в основном гравитационного и флотационного процессов обогащения угля, представляет собой потенциальную базу для предприятий керамических стеновых материалов.

Использование отходов углеобогащения в качестве основного сырья в производстве стеновых керамических материалов – одно из направлений повышения эффективности производства, снижения материалоемкости и, во многих случаях, улучшение качества продукции.

Экспериментальные исследования в области использования отходов углеобогащения в производстве керамических стеновых изделий выполнялись институтами: Киевским НИИСМИ, Южгипроцементом, ВНИИстром им. П. П. Будникова, УкрстромНИИпроектом (бывшим НИИСМИ) и его Львовским филиалом, Алматинским НИИстромпроектом, исследовательскими отделами Гипромшахт отдельных бассейнов, Институтом горючих ископаемых (ИГИ) и др.

В ряде зарубежных стран вопросам использования отходов углеобогащения в производстве керамических изделий также уделяется большое внимание. В Польше, Венгрии используется значительное количество отходов углеобогащения для производства кирпича, аглопорита и керамзита [127].

Анализ опубликованных материалов показывает, что технология производства керамических изделий из отходов углеобогащения, которая применяется на зарубежных предприятиях, включает дробление и помол

пород до зерен размером не более 3 мм, увлажнение керамической массы до 11–18 %, формование кирпича методом пластического формования с использованием вакуум-прессов, сушку. Обжиг производится в туннельных печах с окислительной средой. Такие производства организованы в Японии, Германии, Франции и др. [107].

Основными минералами отходов углеобогажительных фабрик Донбасса являются гидрослюда, каолинит, хлорит, кварц и полевой шпат, также имеется значительное количество оксидов железа, карбонатов, соединений серы (в виде пиритной и сульфитной серы, доминирует пиритная сера).

Наиболее распространенным является мокрый способ гравитационного обогащения. Угольная порода измельчается до кусков размером 0,5–80 мм и разделяется по крупности на классы. Наиболее мелкие фракции угольной породы (взвешенные частички породы и оставшегося угля, размером менее 1 мм) обогащаются методом флотации.

Многофункциональное использование отходов углеобогащения в качестве отощающих и выгорающих добавок позволяет повысить эффективность производства и качество строительной керамики [127–131].

Анализ выполненных ранее исследований показывает, что отходы углеобогащения рассматривались как добавка или компонент к глинам, использование как сырьевого и топливосодержащего сырья. Вопросы снижения температуры начала спекания с 1000–1050 °С, которое характерно для отходов углеобогащения, практически не рассматривались. В условиях энергосбережения эти вопросы требуют более тщательного исследования.

Для получения стеновых изделий требуемого качества необходимо, чтобы в сырьевой шихте обеспечивалось определенное соотношение между содержанием низко- и высокоплавких оксидов и топливной составляющей.

Добавки, улучшающие спекание, или плавни, представляют собой материалы, которые при обжиге изделий вступают во взаимодействие с сырьевыми материалами шихты, давая легкоплавкие соединения. Образующаяся в результате обжига жидкая фаза способствует спеканию

материала, сближению частиц твердой фазы и срастанию их. Кроме того, жидкая фаза заполняет поры между частицами твердой фазы. При введении плавней в состав керамической массы понижается температура ее спекания и огнеупорность, благодаря чему повышается плотность обожженного черепка и, как следствие, увеличивается предел прочности на разрыв, сжатие и излом, а также уменьшается водопотребность [132].

Все виды плавней можно разбить на две основные группы: собственно плавни, т. е. вещества, флюсующее действие которых обуславливается низкой температурой их плавления; материалы с высокой температурой плавления, но дающие при взаимодействии с компонентами керамической массы в процессе нагревания легкоплавкие соединения.

На действие флюсующих добавок существенно влияют химический, минералогический, а также зерновой составы остальных компонентов массы. При обжиге керамических изделий процессы взаимодействия компонентов шихты (образование новых химических соединений, плавление – кристаллизация) не успевают завершиться до наступления равновесного состояния, особенно заметно это для масс грубого помола. Обжиг заканчивают тогда, когда образовавшаяся, обычно микронеоднородная, структура черепка позволяет обеспечить заданные свойства изделия [132].

Имеются работы, которые посвящены изучению физико-химических процессов, происходящих в золокерамическом кирпиче [133–135]. Благодаря содержанию в золах и шлаках стекловидной фазы, оксидов железа и органического вещества, в процессе обжига глинистых изделий создается восстановительная среда, которая способствует лучшему спеканию частиц сырьевой смеси и получению повышенной прочности. Спекание глинозольной смеси по сравнению с глинистой происходит при более низкой температуре, так как оксиды железа, переходя в закисную форму, служат активным плавнем [133–135].

В исследованиях С. Ж. Сайбулатова [136] уточняется, что появление первичного щелочно-железистого расплава в локально-уплотняемых

участках при спекании золокерамики происходит при температурах до 850 °С. При более высоких температурах 850–1050 °С происходит увеличение количества жидкой фазы, способствующее началу кристаллизации упрочняющего керамический черепок муллита.

Повышение качества стеновых материалов и черепицы обеспечивают путем улучшения спекания изделий за счет появления низкотемпературных расплавов [137–142], образующихся при плавлении добавок легкоплавких пород (базальтов) и отходов производства в виде нефелиновых отходов, шлама алюминиевого производства, фосфорного шлака, гранулированного ваграночного и электротермофосфорного шлаков. Кроме того, используется возможность плавления эвтектик, появляющихся при взаимодействии оксидов железа, марганца, а также щелочей, вводимых в массы с сырьевыми компонентами (например, с колошниковой пылью).

Добавки в количестве 6–35 % снижают температуру обжига на 50–150 °С [137, 141, 142], обеспечивают повышение прочности стеновых изделий с 7,5 до 30 МПа [139, 141, 143, 144], морозостойкости до 25–100 циклов [140, 143].

Значительные объемы железосодержащих отходов образуются в горнорудном, сернокислотном, глиноземном, сульфитцеллюлозном и др. производствах. Результаты исследований этих отходов, приведенные в [145–147], свидетельствуют о том, что они могут использоваться в производстве керамического кирпича.

Для регулирования физико-химических и технологических свойств глинистых масс для изготовления керамического кирпича, а также физико-механических и эксплуатационных характеристик готовой продукции использовали высокодисперсное железосодержащее техногенное сырье: отходы обогащения железистых кварцитов КМА и магнетитовой руды Абаканского рудника (г. Абаза); пиритные огарки – отходы сернокислотного и сульфит-целлюлозного производства (Новокемеровского комбината), железный шлам – отход Кемеровского анилинокраসочного завода. В

указанных отходах горнорудного производства содержание Fe_2O_3 в мас. % изменялось от 6,5 до 8,4 и от 9,0 до 10,1 соответственно, для пиритных огарков соответствующие значения для FeO и Fe_2O_3 составляли 10,4 и 58,1, а для железного шлама – 11,9 и 78,2 [148–150].

Изменения технологических характеристик коагуляционной структуры глинистых паст улучшают их формовочные свойства вследствие их пластификации гелеобразными гидроксидами железа высокой дисперсности. При этом формовочная влажность снижается с 23 до 18 % [151]. Проведенным исследованием конденсационной структуры и свойств образцов после сушки при 110°C было установлено, что железосодержащие добавки понижают чувствительность к сушке и воздушную усадку [150].

Прочность при сжатии и изгибе соответственно достигает 7,5 МПа и 2,2 МПа и по сравнению с образцами без добавок повышается на 25,8 и 15,8 % соответственно. Пиритные огарки и железный шлам в количестве от 5 до 10 % снижают формовочную влажность на 2–2,5 %, коэффициент чувствительности к сушке от 1,41 до 0,86 %, воздушную линейную усадку от 7,2 до 4,8–5,0 % и повышают связующую способность суглинковых масс [150].

Образцы из глинистого сырья с оптимальным содержанием железосодержащих добавок имеют отличительную особенность, которая заключается в отсутствии на ребрах и гранях дефектов после сушки (трещин и просечек). Таким образом, конденсационная структура при сушке таких пластифицированных, но менее влажных глинистых масс формируется более интенсивно: уменьшается усадка, предел прочности при сжатии возрастает на 25–30 %, при этом трещиностойкость и качество сырца повышаются [150].

При производстве керамического кирпича в качестве сырья используется каолин из нефтеперерабатывающих заводов, красный шлам, являющийся отходом производства глинозема, и бытовые отходы [145]. По приведенной технологии красный шлам и бытовые отходы перемешивались для того, чтобы щелочь красного шлама и остаток кремнезема в бытовых

отходах, взаимодействуя, образовывали новые глинистые минералы [145]. Необходимая пластичность формовочной массы достигалась введением каолина.

В бытовых отходах после обжига образуется большое количество мелкозернистого кремнезема, в виде некристаллических и химически активных форм. Теплотворная способность – 5000–7500 кДж/кг. Красный шлам насыщен щелочами и содержит около 30 % железа и около 10 % титана. Каолин используется в качестве фильтрующей массы. Для этого используются высококачественные глины монтмориллонит и бентонит [145].

Установлено, что щелочно-железосодержащие отходы снижают температуру обжига. Такие отходы имеются и в Украине в виде красных шламов Николаевского глиноземного завода (НГЗ) и Запорожского алюминиевого комбината (ЗАЛК).

До недавнего времени бокситовый или красный шлам вводился в шихту в количестве 2–5 % для создания интенсивного красного цвета обожженного кирпича [152]. Использованию шлама в больших количествах препятствовало высокое содержание в нем растворимых соединений натрия, обуславливающих образование высолов. В настоящее время за рубежом разработано несколько способов использования красного шлама как основного компонента для изготовления строительной керамики [153–156]. Все эти способы предполагают предварительную обработку шлама кислотой с целью перевода щелочей в нерастворимое состояние или применение такого состава шихты, который бы способствовал самопроизвольному переходу щелочей в нерастворимое состояние.

В то же время в исследованиях [157, 158] показано, что бокситовый шлам может применяться в качестве компонента сырьевой смеси без какой-либо предварительной обработки. При этом шлам увеличивает пластичность и формуемость керамической массы, положительно влияет на интенсивность окрашивания, не ухудшает механических характеристик обожженного

изделия, то есть может использоваться при производстве стеновой керамики без сложной механической обработки.

Кинетические параметры процесса спекания изученных глинистых масс показали, что железосодержащие добавки расширяют температурный интервал, понижают температуру начала спекания и сокращают вдвое время достижения предельной усадки материала [159]. В этих исследованиях было также установлено, что содержание в низкосортных глинах железистых соединений до 10 % положительно влияет на спекание керамических масс. Разработаны технология керамического кирпича с использованием железосодержащих отходов и составы сырьевых смесей применительно к пластическому способу формования изделий материала [159].

В исследованиях [160] железосодержащий осадок гальванических производств, выполняя роль плавня в сочетании с органикой, способствует более раннему накоплению жидкой фазы и интенсификации процессов спекания и вспучивания. Введение 3–6 % осадка при производстве изделий дает возможность повысить предел прочности при сжатии на 40–60 % [160].

Исследование фазовых областей образца кирпича с череповецким шламом, который содержит элементы Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Fe, показало, что в его присутствии контактная зона отличается высокими прочностными свойствами за счет кристаллизации оксидов металлов, скрепляющих глиняную матрицу и отощитель [161].

В. З. Абдрахимов с сотрудниками выполнили ряд исследований по использованию вторичных продуктов в производстве керамического кирпича [162–171]. В работе [164] авторы исследовали влияние металлургического шлака на пористость керамического кирпича. За счет образования и растекания стекол внутри керамического материала происходит уменьшение открытой пористости и появление при этом в незначительном количестве закрытой пористости. Металлургический шлак играет роль плавня при температуре выше 900 °С, а наиболее интенсивное его действие начинается при температуре 950 °С [164].

Рассматривая возможность модификации, необходимо учитывать множество факторов, влияющих на технологический процесс.

Конечный продукт образуется из определенного числа преобразований сырьевых материалов, то есть нескольких этапов или стадий. Как правило, уже после первой стадии обработки сырья, особенно в технологических процессах, связанных с тепловой обработкой, образуются побочные продукты производства.

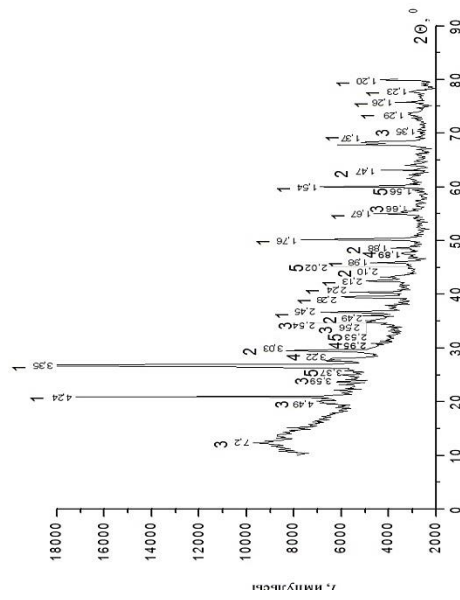
Использование органоминеральных дисперсных систем техногенного происхождения в качестве сырьевых материалов или регуляторов (модификаторов) позволяет сократить какое-то число операций и если это еще и операции, связанные с высокими энергетическими затратами, то технико-экономическая эффективность производства возрастает многократно. Кроме того, расширяется сырьевая база и улучшаются экологические условия.

Рассмотрев влияние дисперсности сырьевого материала, примеры влияния соединений щелочных, щелочноземельных элементов, а также железосодержащих соединений на параметры технологических процессов получения керамических материалов, можно сформулировать общие закономерности использования побочных продуктов производства – органоминерального сырья техногенного происхождения: вторичные продукты обогащения ильменитовой руды Вольногорского горно-металлургического комбината (ВГМК), отходы углеобогащения, ил из иловых полей-отстойников, красный шлам, железосодержащий отход газоочистки предприятия «Интерпайп Днепропетровск Втормет». Полученная характеристика сырья представлена в таблицах 2.1–2.9 и на рисунках 2.1–2.9.

Таблица 2.1

Характеристика сырья

Наименование сырья	Химический состав, мас. %	Минералогический и гранулометрический состав
Суглинки	SiO ₂ - 54,0; Al ₂ O ₃ - 18,4; Fe ₂ O ₃ - 11,5; CaO - 6,30; TiO ₂ - 0,64; MgO - 2,60; Na ₂ O - 0,65; K ₂ O - 0,95; SO ₃ - 1,20; P ₂ O ₅ - 0,20; ппп - 3,6	Кварц, кальцит, каолинит, альбит, биотит. Гранулометрический состав: 1,25...5,0 мм - 4,7 %; 1,25...0,63 - 2,4 %; 0,63...0,315 - 7,7 %; 0,315...0,160 - 20,0 %; менее 0,160 - 65,5 %
	SiO ₂ - 63,43; Al ₂ O ₃ - 8,61; Fe ₂ O ₃ - 3,3; CaO - 6,77; TiO ₂ - 0,68; MgO - 1,72; Na ₂ O - 0,8; K ₂ O - 1,91; SO ₃ - 0,038; CO ₂ - 5,0; ппп - 8,7	Кварц, кальцит, мусковит, каолинит, рутил, альбит, микроклин. Гранулометрический состав: 1250 мкм - 19,38 %; 630 мкм - 15,56 %; 315 мкм - 20,78 %; 140 мкм - 17,78 %; 80 мкм - 10,08 %; 20 мкм - 16,43 %. Коэффициент чувствительности к сушке - 0,83
	SiO ₂ - 70,2; Al ₂ O ₃ - 7,01; Fe ₂ O ₃ - 2,15; CaO - 5,07; TiO ₂ - 0,58; MgO - 1,55; Na ₂ O - 0,71; K ₂ O - 1,85; SO ₃ - 0,08; CO ₂ - 4,9; ппп - 8,7	Кварц, каолинит, мусковит, микроклин, клинохлор, альбит, кальцит, рутил. Гранулометрический состав: 1250 мкм - 27,32 %; 630 мкм - 23,07 %; 315 мкм - 19,51 %; 140 мкм - 14,63 %; 80 мкм - 4,88 %; < 20 - 10,59 %. Коэффициент чувствительности к сушке - 0,81. Число пластичности суглинка - 8,76 (умеренно пластичный). Воздушная усадка - 7,4 %. Огневая усадка - 0,70 % и общая - 8,1 %
Вторичные продукты обогащения ильменитовой руды	SiO ₂ - 62,5; Al ₂ O ₃ - 20,5; Fe ₂ O ₃ - 2,9; CaO - 1,0; MgO - 0,80; SO ₃ - 0,21; R ₂ O - 0,44; TiO ₂ + ZrO ₂ - 10,7	Монтмориллонит, каолинит, кварц. Гранулометрический состав: 1250 мкм - 0,04 %; 630 мкм - 0,17 %; 315 мкм - 2,83 %; 140 мкм - 39,39%; 80 мкм - 16,57%; 20 мкм - 41,0% Число пластичности отходов ВГМК - 15,2 среднепластичные. Воздушная усадка составляет 6,8 %. Огневая усадка - 1,9 % и общая - 8,7 %.
Отходы углеобогащения	SiO ₂ - 52,9; Al ₂ O ₃ - 21,3 %; Fe ₂ O ₃ - 11,4; CaO - 3,32; MgO - 1,99; MnO - 0,025 %; P ₂ O ₅ - 0,120 %; K ₂ O - 1,1; Na ₂ O - 1,2; SO ₃ - 2,73; P ₂ O ₅ - 1,1; TiO ₂ - 0,93; п.п.п. - 2,03.	Кварц, минералы каолининовой группы (диккит), полевой шпат (микроклин), глауконит, кальцит. Гранулометрический состав: 1,25...5,0 мм - 6,3 %; 1,25...0,63 мм - 5,6 %; 0,63...0,315 мм - 2,76 %; 0,315...0,160 мм - 40,2 %; менее 0,160 - 45,7 %
	SiO ₂ - 59,0; Al ₂ O ₃ - 17,9; Fe ₂ O ₃ - 4,4; CaO - 0,55; MgO - 1,65; MnO - 0,025; P ₂ O ₅ - 0,120; K ₂ O - 2,8; Na ₂ O - 0,65; TiO ₂ - 1,0; п.п.п. - 11,2	Кварц, кальцит, накрит, клинохлор, мусковит, каолинит, иллит, пирит. Гранулометрический состав: 40,86 мкм - 25 %; 16,36 мкм - 25 %; 8,407 мкм - 25 %; 3,211 мкм - 15 %; 1,296 мкм - 10 %
Ил из иловых полей-отстойников	SiO ₂ - 50,1; Al ₂ O ₃ - 10,01; Fe ₂ O ₃ - 9,7; CaO - 4,2; MgO - 1,7; P ₂ O ₅ - 1,06; Na ₂ O - 1,2; K ₂ O - 0,9; TiO ₂ - 0,93; SO ₃ - 1,02; п.п.п. - 19,2	Кварц, кальцит, магнетит, глинистые минералы каолининовой группы, пирит. Гранулометрический состав: 1,25...5,0 мм - 9,5 %; 1,25...0,63 мм - 4,72 %; 0,63...0,315 мм - 32,2 %; 0,315...0,160 мм - 7,3 %; менее 0,160 мм - 46,5 %.
	SiO ₂ - 23,6; Al ₂ O ₃ - 3,8; Fe ₂ O ₃ - 6,5; CaO - 5,8; MgO - 1,1; MnO - 0,042; P ₂ O ₅ - 7,0; R ₂ O - 0,7; TiO ₂ - 0,32; п.п.п. - 50,0	Кварц, кальцит, магнезит, альбит. Гранулометрический состав: 4,066 мкм - 10 %; 17,05 мкм - 15 %; 104,8 мкм - 25 %; 194,1 мкм - 25 %; 281,8 мкм - 25 %
Отход газоочистки	Al ₂ O ₃ - 5,8; SiO ₂ - 10,5; Fe ₂ O ₃ - 44,0; CaO - 3,5; MgO - 2,2; TiO ₂ - 0,1; K ₂ O - 5,5; Na ₂ O - 3,2; CuO - 3,13; ZnO - 3,0; Cr ₂ O ₃ - 0,1; P ₂ O ₅ - 0,31; MnO - 2,0; ппп - 16,7	Гематит, магнетит, гордаит, чангоит, магнезит, кварц. Гранулометрический состав: 7,295 мкм - 25 %; 3,442 мкм - 25 %; 1,367 мкм - 25 %; 0,333 мкм - 15 %; 0,148 мкм - 10 %. Средний размер зерен составляет - 2,641 мкм, максимальный - 1,919 мкм.
Красный шлам	Al ₂ O ₃ - 16,6; SiO ₂ - 10,5; Fe ₂ O ₃ - 40,7; CaO - 12,1; TiO ₂ - 4,2; Na ₂ O - 6,3; ппп - 9,4	Гематит, бемит, кварц, магнетит, диаспор, кальцит, алюмосиликаты натрия. Гранулометрический состав, мас. %: 1... 0,05 мм - 32 %; 0,05...0,005 мм - 62 %; 0,005...0,002 мм - 4 %; < 0,002 мм - 2 %. Гранулометрический состав: 167,5 мкм - 25 %; 123,9 мкм - 25 %; 86,08 мкм - 25 %; 48,14 мкм - 15 %; 1,619 мкм - 10 %. Среднее значение составляет - 88,05 мкм, максимальное - 105,9 мкм.



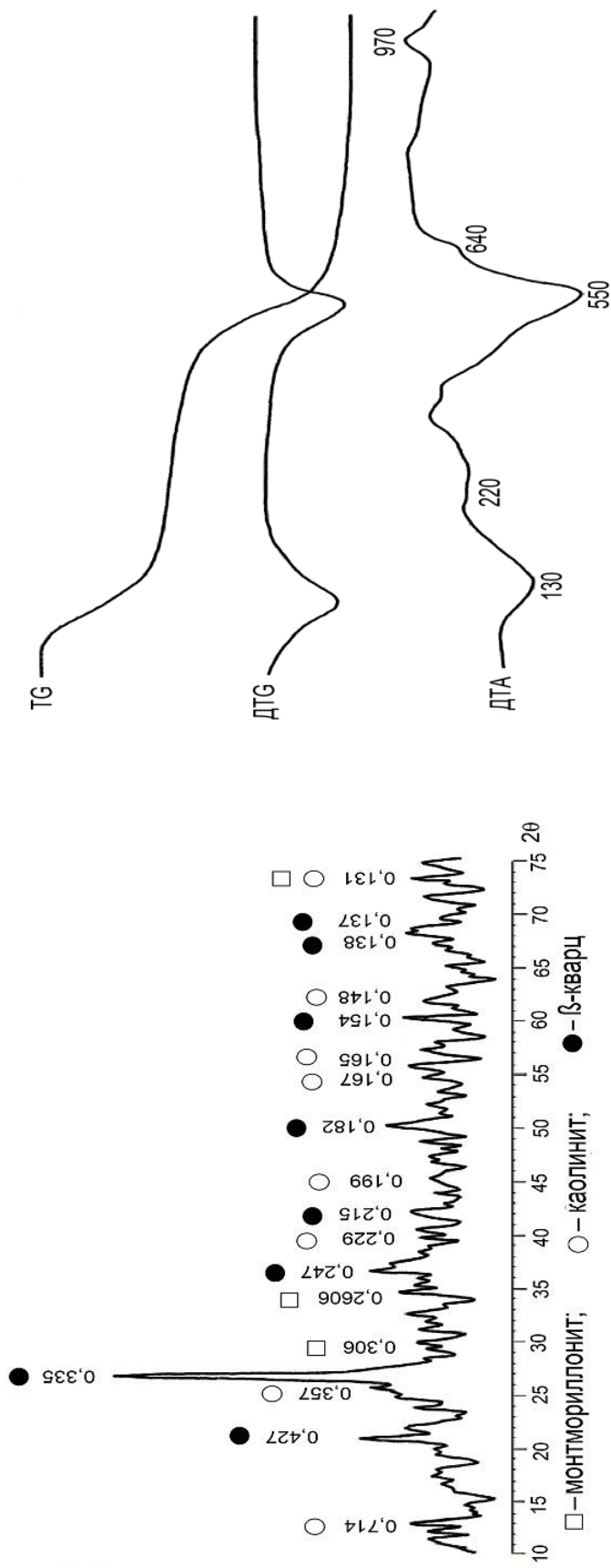


Рис. 2.4. Исследование вторичных продуктов обогащения ильменитовой руды ВГМК:

а — рентгенофазовый анализ;

б — комплексный термический анализ

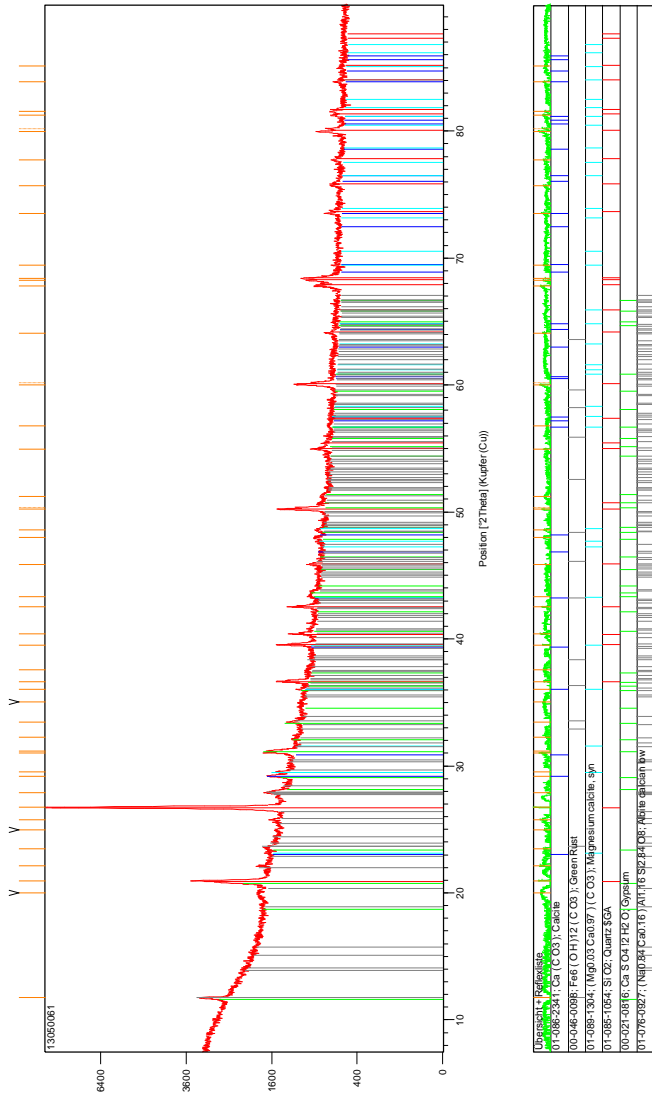


Рис. 2.5. Рентгеновская дифрактограмма ила Центральной станции аэрации

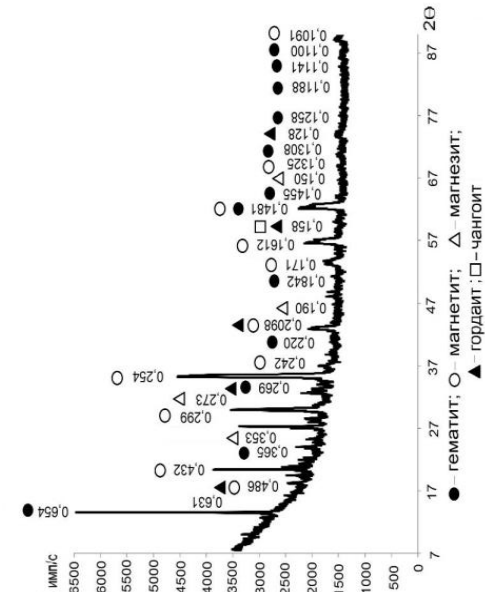
Рис. 2.6. Гранулометрический состав ила Центральной станции аэрации

Таблица 2.2

Значения гранулометрического состава ила Центральной станции аэрации

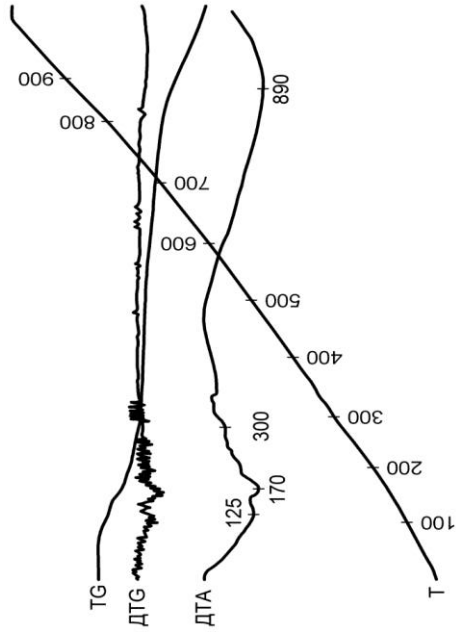
Содержание зерен, мас. % <	10	15	25	25	25
Размер зерен, мкм	4,066	17,05	104,8	194,1	281,8

Среднее значение составляет 143,2 мкм, максимальное – 185,4 мкм.



а

Рис.2.7. Исследование железосодержащего отхода газоочистки:
а – рентгеновская дифрактограмма; б – комплексный термический анализ



б

Рис. 2.8. Гранулометрический
состав железосодержащего отхода

Таблица 2.3

Значения гранулометрического состава железосодержащего отхода

Содержание зерен, мас. % <	10	15	25	25
Размер зерен, мкм	0,148	0,333	1,367	3,442
				7,295

Средний размер зерен составляет 2,641 мкм, максимальный – 1,919 мкм.

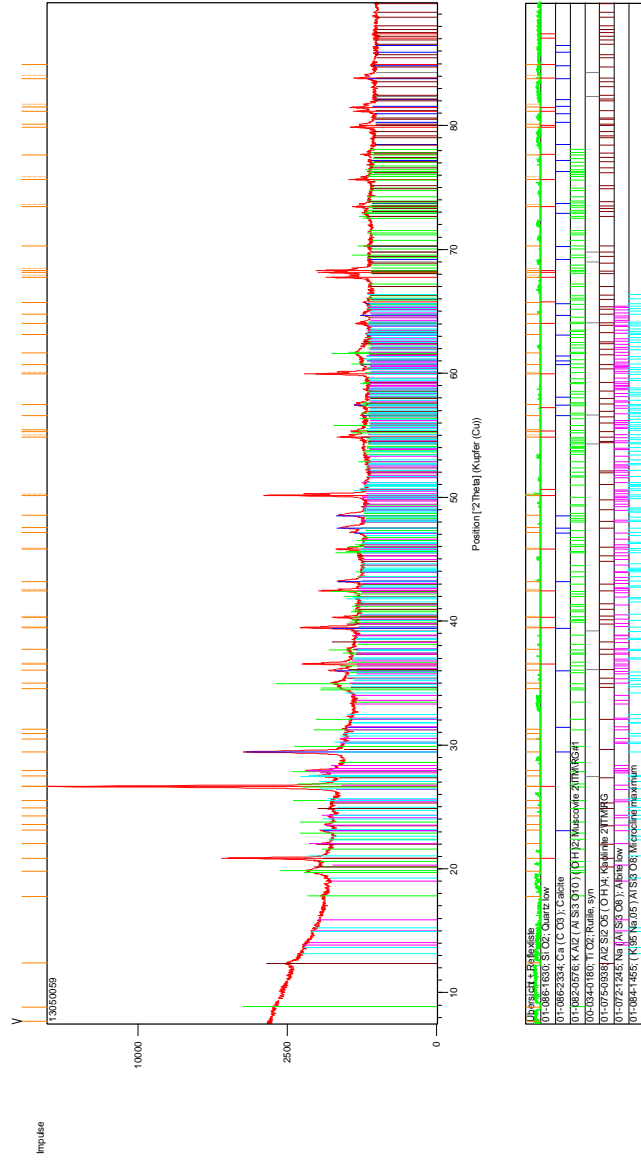


Рис. 2.9. Рентгеновская дифрактограмма красно-бурого суглинка

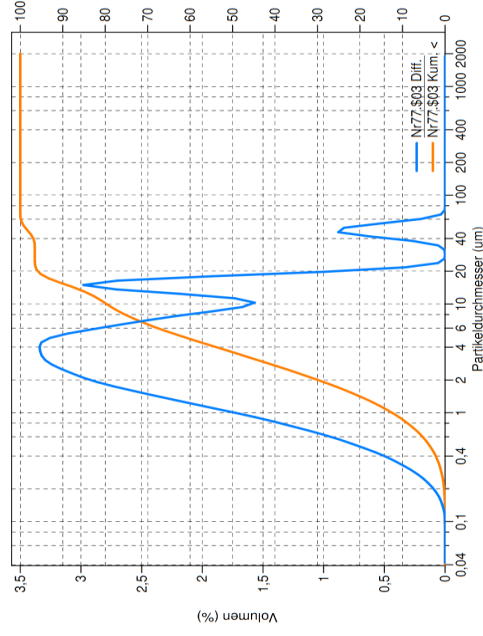


Рис. 2.10. Гранулометрический состав диспергированного красно-бурого суглинка

Таблица 2.4

Значения гранулометрического состава недиспергированного красно-бурого суглинка

Содержание зерен, мас. % <	19,38	15,56	20,78	17,78	10,08	16,43
Размер зерен, мкм	1250	630	315	140	80	20

Таблица 2.5

Значения гранулометрического состава диспергированного красно-бурого суглинка

Содержание зерен, мас. % <	10	15	25	25	25
Размер зерен, мкм	0,867	1,697	3,599	7,877	15,38

Производился расчет зерен размером от 0,04 до 2000 мкм. Среднее значение составляет 6,741 мкм, максимальное – 4,047 мкм.

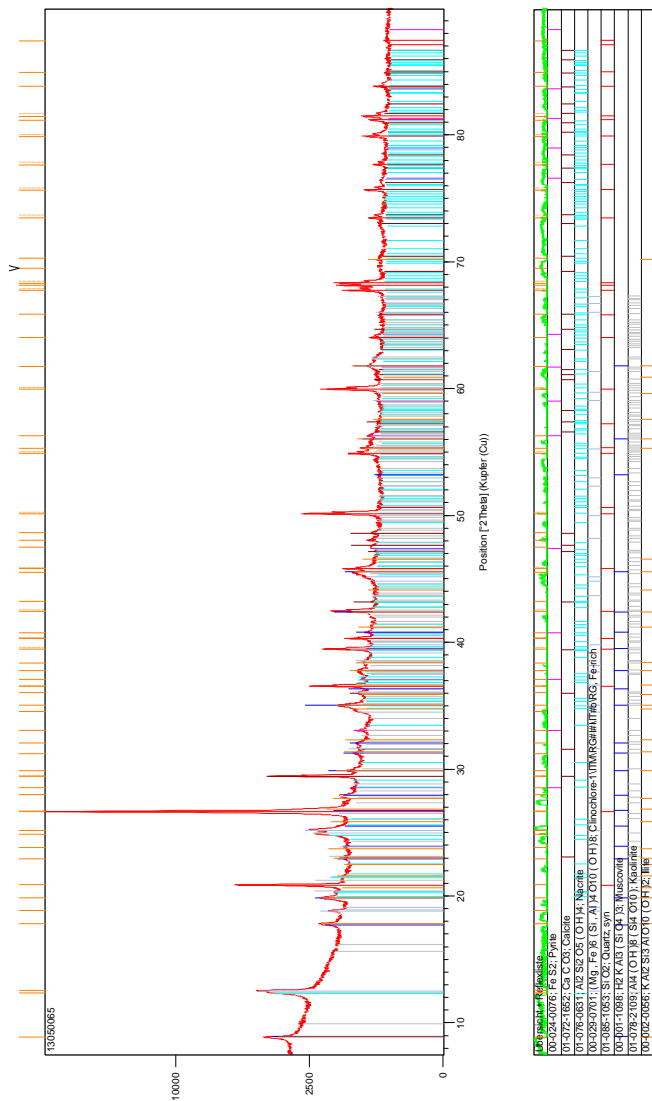


Рис. 2.13. Рентгеновская дифрактограмма отходов углеобогащения Павлоградской ЦОФ

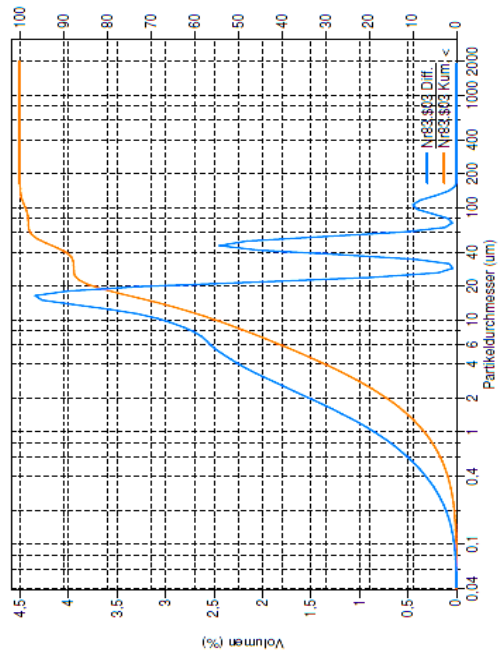


Рис. 2.14. Гранулометрический состав отходов углеобогащения

Таблица 2.8

Значения гранулометрического состава отходов углеобогащения Павлоградской ЦОФ

Содержание зерен, мас. % <	10	15	25	25
Размер зерен, мкм	1,296	3,211	8,407	16,36
			40,86	40,86

Максимальный размер частиц составляет 16.40 мкм, среднее значение – 14.17 мкм.

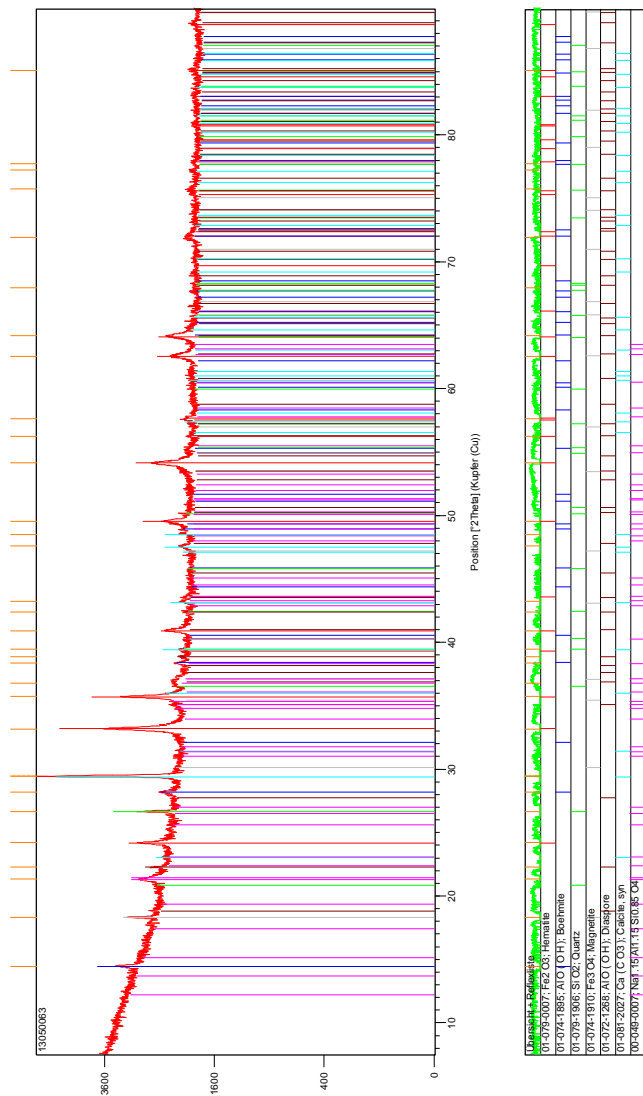


Рис. 2.15. Рентгеновская дифрактограмма красного шлама

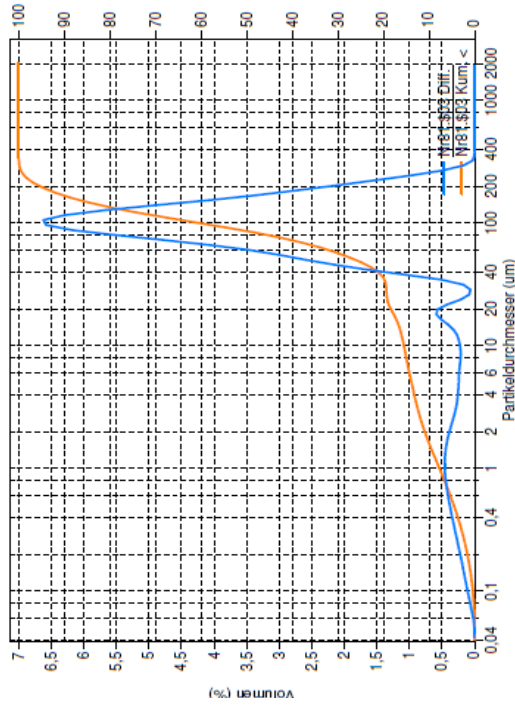


Рис. 2.16. Гранулометрический состав красного шлама

Значения гранулометрического состава красного шлама ЗалК

Таблица 2.9

Содержание зерен, мас. % <	10	15	25	25
Размер зерен, мкм	1,619	48,14	86,08	123,9
				167,5

Среднее значение составляет 88,05 мкм, максимальное – 105,9 мкм.

Красные шламы (вторичные продукты глиноземного производства) содержат три основных компонента соединений Na_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , влияющих на процессы обжига [172]. Щелочной компонент способствует увеличению реакционной поверхности за счет диспергирования частичек кремнезема, в результате чего прочность возрастает [173].

Одними из важных факторов, влияющих на температуру и кинетику процессов, происходящих при спекании и формировании структуры керамического черепка и прочности изделий, являются размер дисперсий и свойства их поверхности.

Для повышения прочности керамических изделий оптимизируют зерновой состав сырья и частично его тонко диспергируют.

В отличие от только механического диспергирования сырья мы предлагаем диспергировать суглинок помолом в щелочной среде с участием катионов натрия, железа, при этом сырье подвергается диспергированию щелочными частицами, а щелочная среда обеспечивается введением в суспензию щелоче- и железосодержащего техногенного сырья, например, красного шлама и др. [174]. Диспергирование в этом случае происходит не только за счет ударного воздействия, но и за счет трения, вызывающего сдвиг между отдельными частями дисперсий. Кроме этого присутствие гидроксидов (OH^-) катализирует диспергирование кремнеземистых и полевошпатных частиц (рис. 2.17) [174].

Схематически структуру глинистой частицы (гидроалюмы или монтмориллонита) можно представить в следующем виде (рис. 2.18), где между силикатно-алюминатными слоями пачками находятся вода и обменные катионы [174].

По Овчаренко, в лессовидных суглинках присутствуют такие обменные катионы (мг-экв./100 г образца): Ca^{2+} (13,8–29,0); Mg^{2+} – 3,47–7,20; Na^+ – 0,56–2,8. При этом по степени замещаемости по Вей они располагаются в следующий ряд: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [174].

В процессе диспергирования глинистых частиц, происходящего в вышеприведенных условиях, в результате комплексного действия сдвиговых усилий и расклинивающего действия воды катионы Na^+ по образующимся каналам диффундируют в межслоевое пространство, где замещают катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . В результате этого образуется Na^+ форма, приводящая к распаду глинистых частиц на единичные пачки наноразмеров, обладающие высокой поверхностной активностью. Кроме того в процессе активации происходит замещение $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ в тетраэдрических слоях и $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^3 \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ в октаэдрических, что приводит к образованию активных центров [174].

Керамическая связка в процессе обжига формируется из коллоидных частиц размером от 1 до 100 нм и связывает в монолит микро- и грубодисперсные частицы, поэтому необходимо стремиться к получению достаточного количества этих частиц (рис. 2.17, 2.18). Исходя из схем активации связующей суспензии, на поверхности частиц адсорбируются комплексы, включающие катионы натрия, кальция, магния и железа, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

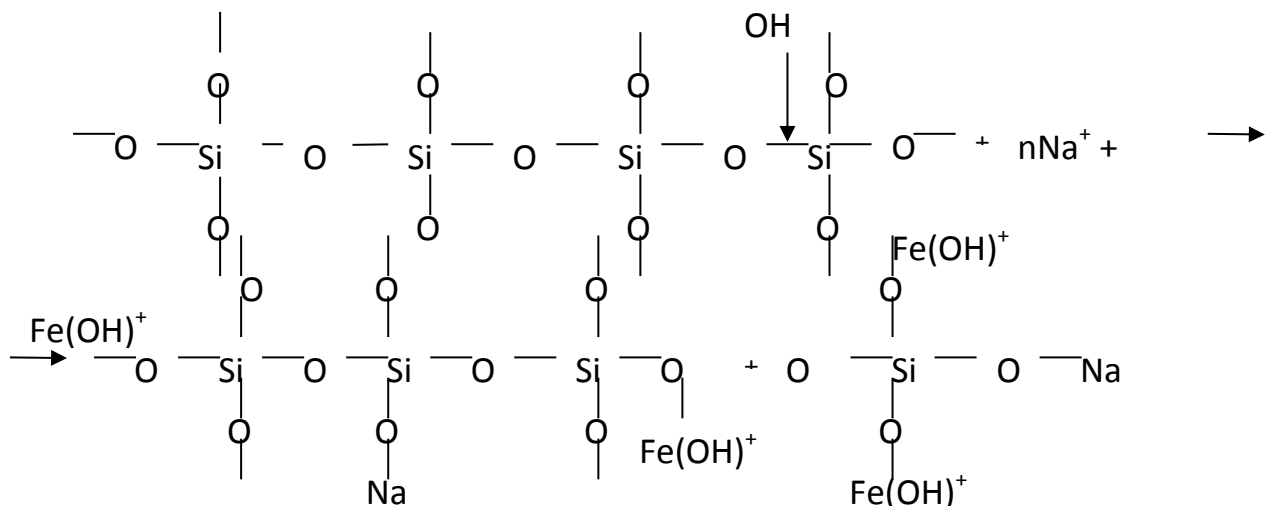


Рис. 2.17. Схема механизма активации кремнеземистых частиц при помолё в присутствии катионов натрия, железа и гидроксил-ионов [174]

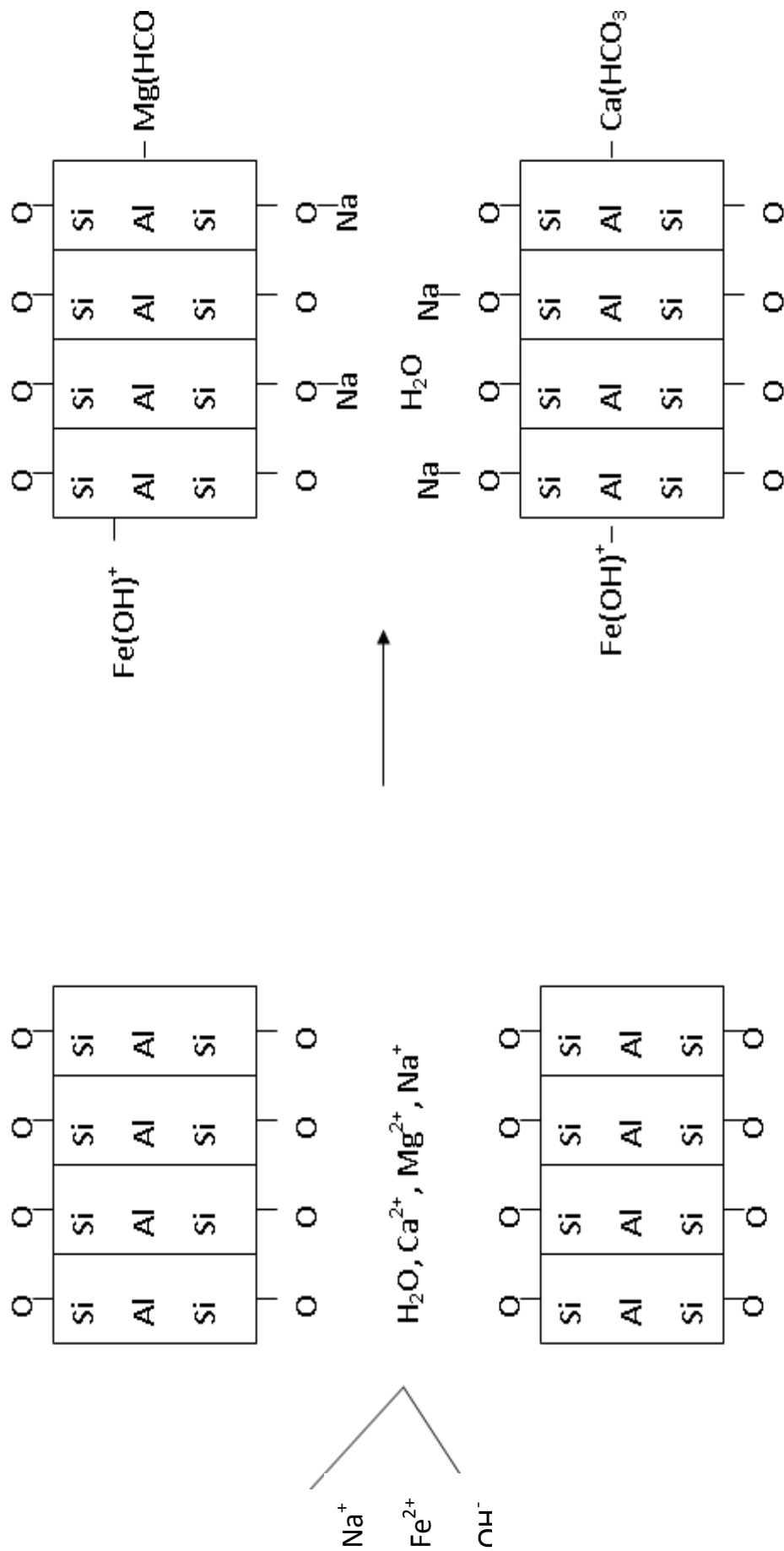


Рис. 2.18. Схема механизма активации (деламинации) глинистых частиц лессового суглинка помолом в присутствии катионов натрия, кальция, магния, железа и гидроксил-ионов [174]

Отходы углеобогащения могут использоваться в качестве основного сырья (при полной или частичной замене ими глинистого сырья), для этого они подвергаются дроблению, а затем активации в бегунах. Активированные отходы обогащения смешиваются со связующей суспензией до образования формовочной массы влажностью 16–17 %. Из формовочной массы прессуются изделия, которые затем подвергаются сушке при температуре 80–220 °С. После сушки изделия обжигаются.

Спекание протекает с участием жидкой фазы и твердофазных реакций в контактных зонах. В процессе обжига, учитывая многокомпонентность вяжущей суспензии и грубодисперсной основы, формирование контактных зон протекает в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, при этом образуются соединения как в стехиометрических, так и нестехиометрических соотношениях. Выше были приведены анализы этих систем с определением легкоплавких соединений, в том числе эвтектических.

Однако в настоящее время даже трех- и четырехкомпонентные системы известны лишь в отдельных интервалах состава, так как их изучение связано с большими трудностями.

Наибольшее участие в формировании жидкой фазы в контактных зонах принимают адсорбированные катионы натрия и поверхность коллоидных, а также микрочастиц из SiO_2 , в соответствии с диаграммами, рассмотренными выше.

Изучение физико-химии и технологии производства титана, циркония, алюминия, марганца показало, что даже совершенные способы производства Ti, Zr, Mn не исключают формирования крупнотоннажных техногенных вторичных продуктов – материалов в виде шлаков, шламов, рассолов [175]. К примеру: гидроксихлориды титана, циркония, ильменитовая пульпа как результирующее остатков станций нейтрализации титанового производства; «недогарки» – на горно-металлургических комбинатах. Особую ценность представляют вторичные продукты Вольногорского горно-металлургического комбината (ВГМК), они – многотоннажны (более 3 млн.

т), но до настоящего времени не находили научно обоснованного применения в производстве строительных материалов [105, 175]. Детальное изучение физико-химических свойств вторичных продуктов ВГМК показало на присутствие в их составе основных глинистых минералов: каолинита – 26 %, монтмориллонита – 52 %, также данное сырье обладает высокой дисперсностью (табл. 2.1) [105, 176–179], что дает возможность его использования в качестве основного глинистого сырья в производстве керамических материалов без дополнительного диспергирования.

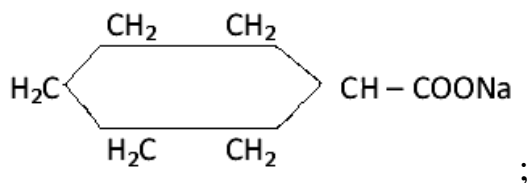
В иловом сырье техногенного происхождения содержится достаточное количество топлива для обжига стеновых изделий. Это позволяет экономить до 70 % основного топлива [107]. По содержанию топлива ил является альтернативой отходам углеобогащения (ОУ) и может решить проблему энерго- и ресурсосбережения при обжиге стеновых изделий путем снижения расхода основного топлива на их обжиг. В то же время в иле, в отличие от отходов углеобогащения, содержатся ПАВ и летучие соединения металлов, которые будут оказывать влияние на реологические свойства сырьевой смеси, режимы сушки сырца и температуру обжига [180, 181]. Содержание ПАВ в иле повышает пластичность сырьевой смеси и снижает её влагосодержание. Ил наиболее целесообразно использовать в сырьевой смеси совместно с низкопластичными глинами. Снижение влагосодержания сырьевой смеси, а также то, что её тонкодисперсные частицы будут покрыты тонкой плёнкой ПАВ за счет снижения поверхностного натяжения воды на границе раздела фаз, в процессе сушки приведет к снижению усадки и повышению трещиностойкости изделий [107].

В иле длительного хранения присутствуют в большом количестве ПАВ и летучие соединения металлов, адсорбированные на поверхности частиц, в результате чего образуется граница раздела фаз.

Органические вещества в иле представлены [107]:

- жироподобными веществами (из жироулавливателей);

- моющими средствами, мылами общей формулы R-COONa, алкил-, арилсульфонатами – R-SO₃Na, мылонафтами, солями нафтеновых кислот типа:



- лигнинами и другими высокомолекулярными соединениями (ВМС);
 - трудноразрушаемыми растворителями и углеводородами, особенно с гетероциклическими атомами или конденсированными ядрами;
 - трудноразрушаемыми фосфорорганическими соединениями [182, 183].

Химический анализ (табл. 2.1.) свидетельствует, что основную минеральную массу ила (осадков сточных вод) составляют диоксид кремния – 45,1 %, оксид алюминия – 9,79 %, оксид железа – 16,7 % и оксид кальция – 14,9 %, а также оксиды натрия и калия – 3,82 %, обуславливающие наличие на поверхности частиц в основном положительно заряженных ионов Fe²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и отрицательных O²⁻. Преобладающее количество указанных выше ионов определяет суммарный положительный и отрицательный заряды поверхности минеральных частиц.

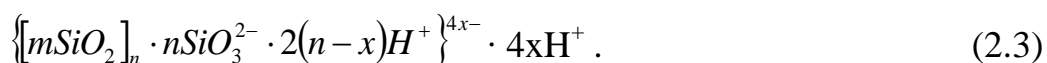
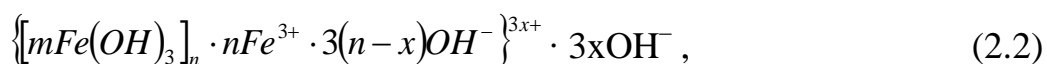
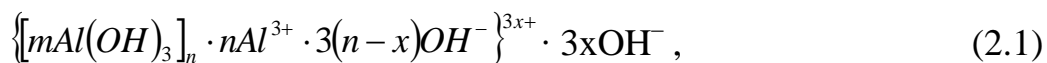
Исходя из классификации, ил относится по структуре к веществам с пониженным потенциалом отрицательного знака, на поверхности которых присутствуют компенсирующие катионы различной валентности: K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Al³⁺ и др.

Большую роль в поверхностных реакциях играет кремнезем, присутствующий в иле в большом количестве. По данным Р. Айлера, на поверхности кремнезема, имеются дискретные центры с положительным и отрицательным зарядом, а суммарный заряд определяется знаком преобладающего заряда.

В иле также присутствуют Fe(OH)₃, Al(OH)₃, сульфиды металлов и другие соединения металлов, которые содержат хемосорбированную воду. В

результате химически связанная вода в сумме занимает значительный объем и составляет 25–30 % [182, 183].

В иле, содержащем хемосорбированную воду, образуются мицеллы, в которых вода удаляется только при высоких температурах. В них возможны такие мицеллярные образования:



Ил относится к конденсационным структурам, формирующимся после разрушения агрегатной устойчивости частиц дисперсной фазы, между которыми возникают новые связи. Отдельные мицеллы, сталкиваясь между собой, соединяются гидрофобными участками. Возникает пространственная структурная сетка (каркас), пронизывающая весь объем дисперсной системы и мешающая ее подвижности. В ячейках сетки содержатся молекулы дисперсионной среды [107].

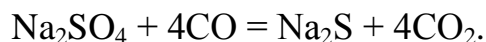
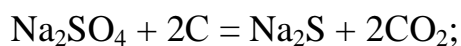
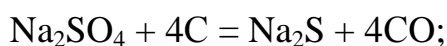
В химическом составе ила, хранящегося длительное время в отвалах, содержится до 32 % органических веществ, которые включают в себя алкил-, акрилсульфонаты, лигносульфонаты, углеводороды с гетеромиклическими атомами или конденсированными ядрами, а также трудноразрушаемые фосфорорганические соединения и гуминовые вещества. В иле также присутствуют жесткие ПАВ катионного и анионного типа, которые удерживаются от органического выветривания тяжелыми металлами, входящими в состав сухого остатка ила. К их числу относятся такие анионные ПАВ: лецитин; нафталинсульфонаты; натрий бутилнафталинсульфонат; смесь натрий моно-, ди- и трибутил-, нафталинсульфонат; алкилароматические сульфокислоты и их соли: натриевые соли алкилароматических сульфокислот, сульфонаты карбоновых

кислот, обладающие высокой степенью биологического разложения БР 90–95 % алкилсульфаты, карбоновые кислоты и их соли [107].

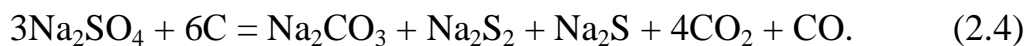
В процессе обжига при пониженных температурах до 700 °С из адсорбированных на кремнеземе и глиноземе летучих комплексов выгорает органическая часть, а минеральная часть образует флюсы, формирующие в интервале температур 780–850 °С керамический черепок.

Из проведенных термических исследований ила следует, что в процессе его нагрева в интервале температур 200–400 °С происходит окисление и разложение легкоплавких летучих комплексов, а в интервале 320–520 °С – основное их выгорание [107]. В процессе сгорания органической части ила выделяются газы CO, CO₂, H₂ и другие, которые создают в объеме изделий восстановительную среду. Например, присутствующий в иле легкоплавкий комплекс сульфат гексаакваферрата (II) при нагреве до 200 °С обезвоживается, а в интервале температур 250–370 °С окисляется и при более высоких температурах восстанавливается до образования FS₂, являющегося легкоплавким флюсом [107].

После деструкции ПАВ типа R-SO₃Na образуется Na₂SO₄, который в восстановительной среде восстанавливается до натрий сульфида Na₂S по следующим реакциям [107]:



В реальных условиях при восстановлении сульфата часть серы улетучивается с газами и реакция протекает по следующему уравнению [107]:



В результате этой реакции образуются легкоплавкие флюсы.

В процессе выгорания органической части ила в газовую фазу мигрируют легкоплавкие комплексы металлов, а также их летучие

соединения. Эти комплексы адсорбируются на поверхности дисперсий кварца, глинистых минералов и других тугоплавких соединений в виде локальных образований [107].

Температура плавления этих локальных образований на поверхности минеральных частиц ниже, чем того же вещества в объеме частиц. Так, температура плавления на твердой поверхности комплексного флюса, состоящего из Na_2S , Na_2S_2 , меньше 850°C . В результате этого на твердых поверхностях кварца, дегидратированных частиц глинистых минералов и других тугоплавких частиц возникают локальные островки расплава, выполняющего роль флюса, который, растворяя поверхности двух противоположно расположенных частиц, взаимодействует с ними, сближает их, а в процессе остывания, после охлаждения, объединяет эти частицы.

Кроме жидкофазного спекания в процессе обжига при температурах $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ происходит и диффузионное (твёрдофазное) спекание.

Увеличение количества жидкой фазы до более 20–25 % при обжиге сопровождается вспучиванием глины или оплавлением и деформацией изделий [77, 184–186]. Исследованиями процессов обжига тугоплавких (каолининовых) и легкоплавких глин (каолинит-монтмориллонитовых) выявлено, что при низких температурах ($900\text{--}950^\circ\text{C}$) имеет место твёрдофазное спекание глин, сопровождающееся усадкой до 2,0–2,5 %, а жидкофазное спекание развивается при более высоких температурах.

Присутствующий в суглинке, иле и отходах углеобогащения в больших количествах кварц в результате полиморфных превращений вызывает значительные объемные деформации, которые определяют режим тепловой обработки, нередко увеличивая его. Происходящие при этих превращениях напряжения расширения или сжатия кремнеземистой фазы могут вызывать растрескивание изделий как при нагреве, так и при охлаждении. Однако наличие определенного количества неспекшихся частиц глинистых минералов и флюсов компенсирует деформации материала, вызванные

модификационными превращениями кремнезёма, и регулирует режимы обжига [187, 188].

Для предотвращения растрескивания или разрушения изделий из-за объемных изменений при модификационных превращениях кремнезёма снижают скорости температур нагрева и охлаждения изделий в интервале 500–650 °С.

С целью ресурсосбережения при получении эффективных керамических стеновых изделий в сырьевую смесь из глины вводят выгорающие добавки, наиболее часто – отходы углеобогащения, близкие по минералогическому составу к глинам, или применяют сырьевую смесь, состоящую из отходов углеобогащения. Однако достаточная прочность изделий, как в первом, так и во втором случае достигается только при температурах обжига 950 °С и выше.

Это связано с тем, что легкоплавкие компоненты сырьевых смесей из глины и отходов углеобогащения, а также из отходов углеобогащения, содержащих оксиды натрия, калия и железа, находятся в связанном состоянии и образуют флюсы при температурах не менее 950 °С.

В иле присутствуют в высокодисперсном состоянии летучие соединения металлов и ПАВ, которые, адсорбируясь после сгорания органической части на тугоплавкие частицы системы, могут образовывать локальные флюсы, снижающие температуру спекания изделий за счет как жидко-, так и твердофазного спекания [107].

Снижение температуры спекания изделий при повышении их эксплуатационных свойств позволяет ещё больше снизить затраты на обжиг.

Поэтому для большего снижения расхода основного топлива и повышения эксплуатационных свойств эффективных керамических стеновых изделий в сырьевую смесь из суглинков или из отходов углеобогащения предлагается вводить иловое сырье, содержащие ПАВ и летучие соединения металлов, что позволит уменьшить температуру обжига изделий [107].

При обжиге изделий из отходов углеобогащения с использованием ила с содержанием топлива, в 1,0–1,5 раза превышающим потребности на обжиг, все процессы, характерные для минеральных систем, будут протекать совместно со сгоранием углеводов [107]. Это оказывает существенное влияние на появляющиеся температурные градиенты в изделиях, приводящие к возникновению термических напряжений. При этом величина термических напряжений зависит от температурных градиентов в изделиях. При обжиге изделий из отходов углеобогащения и ила допустимые скорости нагрева будут ограничиваться не только термическими напряжениями, но и мощностью источника тепла, возникающего в результате сгорания углеводорода.

Наличие высокого содержания углеводорода в отходах углеобогащения и иле требует разработки специального режима обжига. При обжиге изделий из отходов углеобогащения и ила в начале происходит их нагрев до температуры 300–350 °С и разложение органоминеральной части, а затем на поверхности изделий начинают воспламеняться органические вещества и по мере развития процесса горения температурный градиент между поверхностью изделий и средой приобретает отрицательное значение, т. е. изделия отдают тепло в окружающую среду. После этого температурный градиент уменьшается за счет реакции дегидратации глинистого вещества, так как тепло, выделяемое при сгорании органической части, расходуется на дегидратацию. При температуре около 700 °С процесс дегидратации заканчивается. Это позволяет вести обжиг за счет топлива, содержащегося в отходах, что является важным фактором экономии энергоресурсов в производстве стеновых изделий на основе отходов углеобогащения и ила [107].

При этом режим обжига должен быть таким, чтобы выделяемое тепло максимально использовалось на обжиг и образование 20–25 % жидкой фазы, локально обволакивающей и флюсующей тугоплавкие компоненты изделий,

а также на твердофазное спекание, формирующие в совокупности керамический черепок [107].

В результате введения в сырьевую смесь из суглинка или отходов углеобогащения ила, содержащего ПАВ и летучие соединения металлов, должна снижаться температура жидко- и твердофазного спекания стеновой керамики за счет образования локальных флюсов, объединяющих тугоплавкие дисперсии в монолит с формированием пористого черепка, представленного на предлагаемой нами модели структуры стенового керамического материала (рис. 2.19) [107].

Восстановление железа под действием восстановительной среды способствует снижению температуры появления первичного щелочно-железистого расплава за счёт низкотемпературных эвтектик. Возможная температура появления первичного расплава в иле – 625–750 °С [78, 188].

Появление жидкой фазы при низких температурах имеет существенное значение для инициирования взаимодействия в точках контакта и подготовки к спеканию более тугоплавких частиц из отходов углеобогащения и суглинка.

Увеличение интенсивности образования жидкой фазы и повышение её активности при температурах выше 800 °С определяют возможность спекания частиц суглинка, отходов углеобогащения с частицами ила при температурах 850–870 °С.

На основании вышесказанного нами предложена сырьевая смесь низкообжиговой стеновой керамики на активированном алюмосиликатном сырье, модифицированном Na-Fe-содержащими компонентами (рис. 2.19), которая представлена тугоплавкими частицами кварца, алюмосиликатными частицами глинистых минералов, между которыми находятся модификаторы – вещества, образующие в контактных зонах легкоплавкие эвтектики. Также между зернами расположены поры. В качестве составляющих керамических масс предполагается использование природных суглинков а также побочных продуктов производства (табл. 2.1).

Снижение температуры обжига в первую очередь достигается за счет увеличения дисперсности сырьевых компонентов, что приводит к увеличению поверхности контактов и снижению температуры появления расплавов в них. Введение в контактные зоны Na-Fe-содержащих модификаторов приводит к появлению легкоплавких эвтектик, что видно из диаграмм состояния, приведенных в разделе 1.

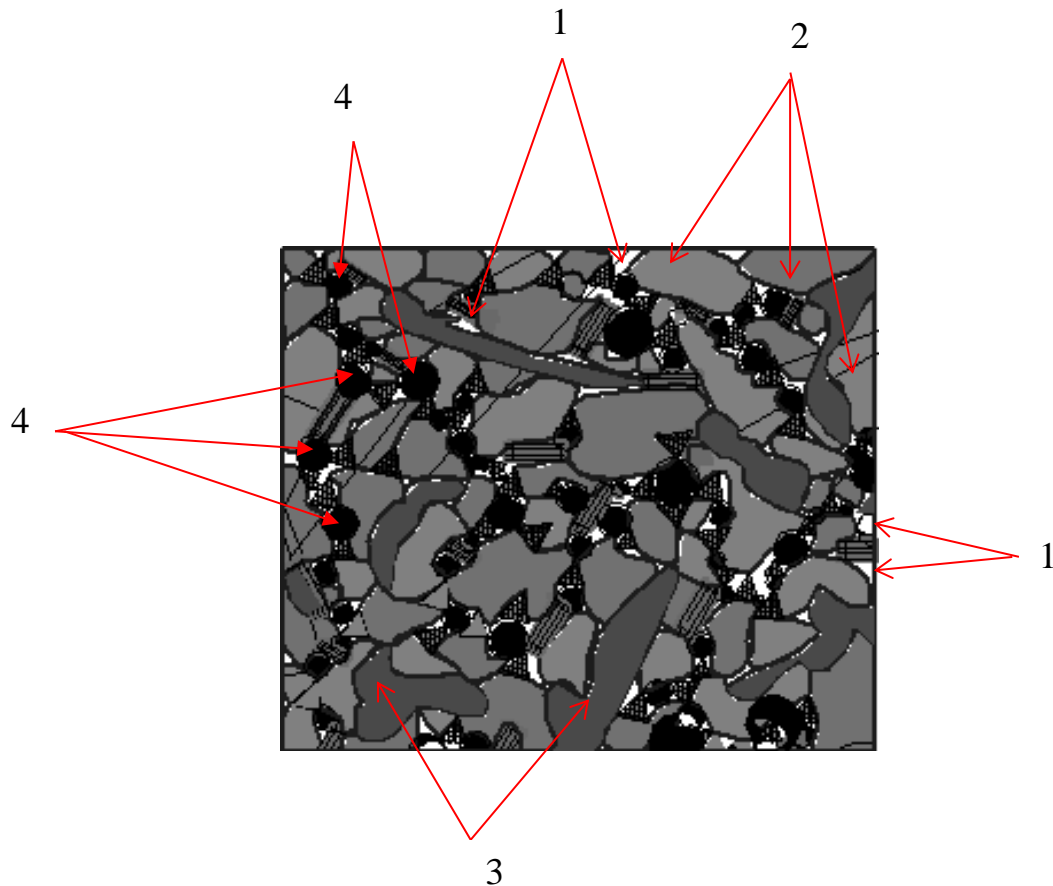


Рис. 2.19. Структура низкообжиговой стеновой керамики:
 1 – поры, образовавшиеся выгорающими добавками;
 2 – тугоплавкие частицы кварца;
 3 – алюмосиликатные частицы глинистых минералов;
 4 – флюсы, в виде локальных расплавов

2.2 Влияние дисперсности керамических масс на интенсивность протекания твердофазных реакций

Обжиг керамических материалов является заключительной и решающей технологической стадией, определяющей весь комплекс физико-механических и химических свойств керамики, а также получение изделий определенных заданных размеров и форм.

Значительное влияние на спекание оказывает дисперсность сырья. Для проведения исследований суглинистое сырье подвергалось механической активации – путем помола. В связи с тем, что суглинок содержит до 70 % кварца, диспергированию подвергалась только его часть (20–25 %). Гранулометрический состав сырья представлен в таблицах 2.10–2.12.

Таблица 2.10

Значения гранулометрического состава керамических масс на основе лессовидного суглинка

Размер зерен d, мкм	Содержание зерен, мас. %			
	Без активации	После механоактивации в течение:		
		0,5 часа	1,0 час	2,0 час.
1250	27,32	7,32	2,50	0,32
630	23,07	11,07	2,50	1,27
315	19,51	10,51	8,50	1,59
140	14,63	9,63	20,00	1,59
80	4,88	4,87	5,09	15,87
менее 80	10,59	56,60	61,41	79,36

Таблица 2.11

Значения гранулометрического состава керамических масс на основе красно-бурого суглинка

Размер зерен d, мкм	Содержание зерен, мас. %			
	Без активации	После механоактивации в течение:		
		0,5 часа	1,0 час	2,0 час.
1250	19,38	2,38	2,76	0,60
630	15,56	5,56	4,76	0,11
315	20,78	8,78	6,75	2,92
140	17,78	10,78	15,09	10,28
80	10,08	7,48	6,52	5,44
менее 80	16,43	65,02	64,12	80,65

Таблица 2.12

Значения гранулометрического состава керамических масс на основе смеси красно-бурого и лессовидного суглинков

Размер зерен d, мкм	Содержание зерен, мас. %	
	Без активации	Механоактивация в течение 0,5 часа
1250	23,35	5,40
630	19,31	7,88
315	20,14	9,22
140	16,21	7,30
80	7,48	6,12
менее 80	13,51	64,08

Из приведенных результатов видно, что оптимальное время помола составляет 0,5–1 час.

Самый важный процесс при обжиге – спекание материала, в результате которого изделия обычно уплотняются и упрочняются. Чаще всего процесс спекания оценивают по изменению плотности обжигаемого материала: спекшимися считают материалы, достигшие в процессе обжига определенного минимального водопоглощения (открытой пористости) [189]. Увеличение плотности обжигаемого материала тесно связано с объемными изменениями в образце, а именно, с уменьшением его линейных размеров. Кривые спекания можно разбить на четыре температурных участка (рис. 2.20) [189].

На I участке происходит термическое расширение образца; II температурный участок соответствует процессу спекания – происходит усадка материала, плотность его повышается, а пористость (водопоглощение) снижается; с ростом температуры интенсивность спекания вначале увеличивается, а затем уменьшается; III участок называется *интервалом спекшегося состояния*. Он соответствует максимальным значениям усадки и плотности спеченного образца. При дальнейшем повышении температуры происходит вспучивание материала (IV участок), плотность его уменьшается за счет увеличения объема пор. Это явление носит название *пережог*. Довольно часто в этот момент наблюдается деформация изделий, появление

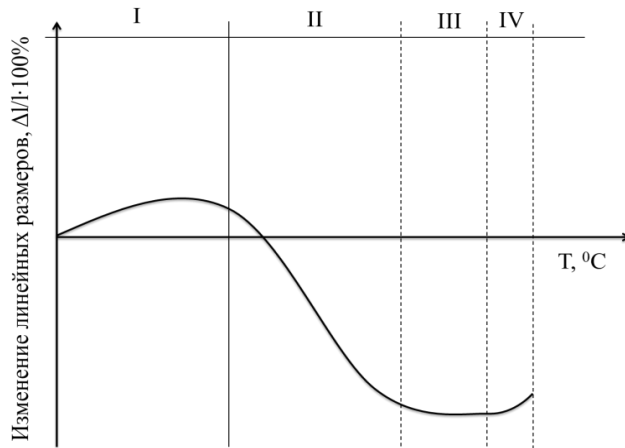


Рис. 2.20. Изменение линейных размеров ($\Delta l/l \cdot 100\%$) керамики в процессе обжига [189].

Для определения влияния основных факторов на процессы спекания были проведены dilatометрические исследования, которые позволяют определять абсолютную величину расширения и усадки в процессе нагревания образцов [190]. Данным методом можно исследовать спекаемость практически всех керамических материалов. [189].

Исследования проводились на dilatометре ДКВ-4 А. Принцип работы прибора основан на изменениях разности длины образца и кварцевого стекла. Прибор работает в интервале температур $20\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты исследований представлены на рисунках 2.21–2.23 [190].

Особенно ценно для изучения фазовых превращений является одновременная запись dilatометрических и дифференциальных кривых, облегчающих расшифровку происходящих в материалах процессов [191], также допускается проводить эти исследования на разных установках.

Дифференциально-термический анализ в соответствии с ДСТУ Б А.1.1-7-94 выполнялся на дериватографе системы А. Эрдея, Ф. Паулика, И. Паулика с интервалом съемки от $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Самописцем дериватографа записывались температурная кривая, дифференциальная кривая термических эффектов, интегральная кривая и дифференциальная кривая потери массы. Результаты исследований представлены на рис. 2.24

на поверхности пузырей, оплавление углов и т. д. [189].

Таким образом, интервалу спекшегося состояния соответствует разность между температурами начала пережога и полного спекания. Разность температур от начала спекания (усадки) до начала вспучивания считают интервалом спекания



Рис. 2.21. Дилатометрические кривые суглинистого вяжущего, состоящего из:
 1 – лессовидного суглинка без помола;
 2 – лессовидного суглинка (2 часа помола);
 3 – лессовидного суглинка (0,5 часа помола);



Рис. 2.22. Дилатометрические кривые суглинистого вяжущего, состоящего из:
 1 – красно-бурого суглинка без помола;
 2 – красно-бурого суглинка (0,5 часа помола);
 3 – красно-бурого суглинка (2 часа помола)



Рис. 2.23. Дилатометрические кривые суглинистого вяжущего, состоящего из:
 1 – смеси красно-бурого лессовидного суглинка без помола; 2 – смеси красно-бурого и лессовидного суглинка (2 часа помола); 3 – смеси красно-бурого и лессовидного суглинка (0,5 часа помола)

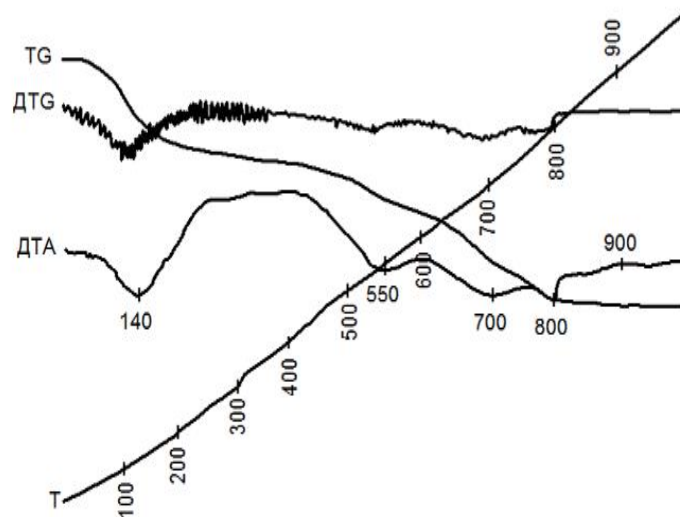


Рис. 2.24. Комплексный термический анализ суглинка

Исследования фазовых составов проводились в Германии (TU Bergakademie Freiberg) на рентгенодифрактометре Филипс ПВ1820 в диапазоне углов $7-90^{\circ}$ с шагом $0,013^{\circ}$. Результаты представлены на рисунках 2.25–2.31.

Исследование особенностей макро- и микроструктуры проводилось в Германии (TU Bergakademie Freiberg) на растровом электронном микроскопе PHILIPS XL 30 ESEM FEG/Нидерланды с расшифровкой фотоснимков с помощью микроанализатора EDAX FALCON и программного обеспечения Genesis (Fa. Ametek).

На рисунке 2.21, график 1, представлена дилатометрическая кривая лессовидного суглинка без помола. Интенсивное термическое расширение происходит до 700°C (диффузия, твердофазные реакции). При температуре $100-200^{\circ}\text{C}$ происходит удаление адсорбционной воды. Каолинит содержит небольшое количество поверхностной адсорбированной воды, большая часть воды присутствует в его составе в форме конституционных ионов (ОН) и выделяется при температуре $400-525^{\circ}\text{C}$ (температура может меняться в зависимости от размера частиц и условий эксперимента). На дифференциальной кривой процесс дегидратации выражается

эндотермическим пиком при температурах 400–600 °С [192] (в наших исследованиях на кривой ДТА суглинка эндотермический пик при 550 °С, рис. 2.24). Полное удаление молекул воды и ионов (ОН) в каолините происходит в большинстве случаев при температуре около 650 °С (но не более 800 °С) [192].

Потеря адсорбированной воды мусковитом может отражаться на дифференциальной кривой эндотермическим пиком ниже 200 °С [192] (в наших исследованиях зафиксирован эндоэффект при температуре 140 °С, рис. 2.24). Эндотермическому пику при 800 °С соответствуют потери структурной воды, следующие экзотермические пики при 900 °С или др. (в зависимости от характера перекристаллизации) связаны с образованием, например, шпинели [192].

В хлорите дегидратация «бруситового» слоя происходит при 600 °С, а «талькового» – при 850 °С, что отражается эндотермическими пиками на дифференциальной кривой нагрева. Термическое поведение хлоритов зависит от степени измельчения и химического состава, так у тонкозернистых – возможен эндотермический пик при удалении адсорбционной воды [192]. Равным образом зависит от состава и экзотермический пик при 900 °С, так как продукты разложения хлоритов, с которыми связан этот пик, бывают разные, наиболее часто это оливин и шпинель [192]. Присутствие клинохлора в исследуемом суглинке подтверждается эндотермическим пиком при 800 °С на дифференциально-термической кривой, что считается для него характерным [192].

По литературным данным исследуемые виды глины могут содержать монтмориллонит. Поскольку монтмориллониты настолько плохо окристаллизованы, что их невозможно изучать методом дифракции рентгеновских лучей от монокристаллов, а одни порошковые рентгенограммы не могут дать достаточно детальных структурных характеристик [192]. Рентгеновскими методами можно установить принадлежность минерала к группе монтмориллонита, однако не всегда

удается различить отдельные минеральные виды, что связано с характером изоморфных примесей [31]. Также существуют так называемые смешанослоистые структуры, в которых посредством ван-дер-ваальсовых связей объединяются два или более глинистых минерала (идентифицированы, например, иллит – монтмориллонит, монтмориллонит – хлорит и т. д.) [31, 192]. Идентификация минеральных составляющих рентгеновскими методами сложна ввиду нерегулярной перемежаемости слоев [31].

При нагревании в интервале от 100 до 200 °С монтмориллониты обратимо теряют межслоевую воду, что сопровождается сокращением базального межплоскостного расстояния с 12–15 Å до примерно 10 Å. При нагревании до 500 °С происходит дальнейшее уменьшение базального расстояния примерно до 9,6 Å [192].

Термограмма нагревания монтмориллонита имеет три эндотермических пика [191, 192]. При нагревании большая часть межслоевой воды монтмориллонита выделяется в интервале от 100 до 250 °С (на дифференциальной кривой наблюдается первый эндотермический пик, в наших исследованиях этот пик замечен при 140 °С, рис. 2.24), но некоторое ее количество сохраняется примерно до температуры 300 °С, при которой начинается медленное выделение конституционной воды (ОН). Быстрая потеря воды (ОН) происходит примерно при 500 °С и полностью заканчивается примерно при 750 °С (второй эндотермический пик, который начинается при 450–500 °С и заканчивается при 700 °С, в наших исследованиях пик при 550 °С, рис. 2.24).

Earley и др. отмечали, что на этой стадии базальное межплоскостное расстояние сокращается приблизительно до 9,8 Å и происходит изменение параметров a и b кристаллической решетки [192]. (процесс усадки – кривая 1 вниз на дилатограмме рис. 2.21). Процесс дегидратации монтмориллонита, пока он полностью не завершен, обратим, по крайней мере, частично. Даже после нагревания до 600 °С некоторое количество межслоевой воды может

быть медленно введено обратно. Разрушение структуры обычно происходит между 800 и 900 °С (на дифференциально-термической кривой наблюдается третий эндотермический эффект в этом интервале температур, у нас эффект зафиксирован при 800 °С, рис. 2.24). Образующиеся выше этой температуры фазы определяются составом исходного минерала. Наиболее важны среди этих фаз шпинель, α -кварц или β -кварц, кристобалит, при высоких температурах (1200–1300 °С) – муллит, кордиерит. Midgley, Gross отметили что при 950 °С сапонит переходит в энстатит и аморфный кремнезем [192].

Непосредственно процесс интенсивной усадки, в соответствии с полученными дилатограммами, у суглинков начинается с 800 °С (интенсивная усадка на графике 1 рис. 2.21–2.22 в данном интервале температур). Механоактивация суглинков способствует смещению этого процесса с 800 °С до 550–700 °С, в зависимости от времени активации (рис. 2.21–2.23, кривые 2, 3).

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов после различной температуры обжига представлены на рисунках 2.25–2.31.

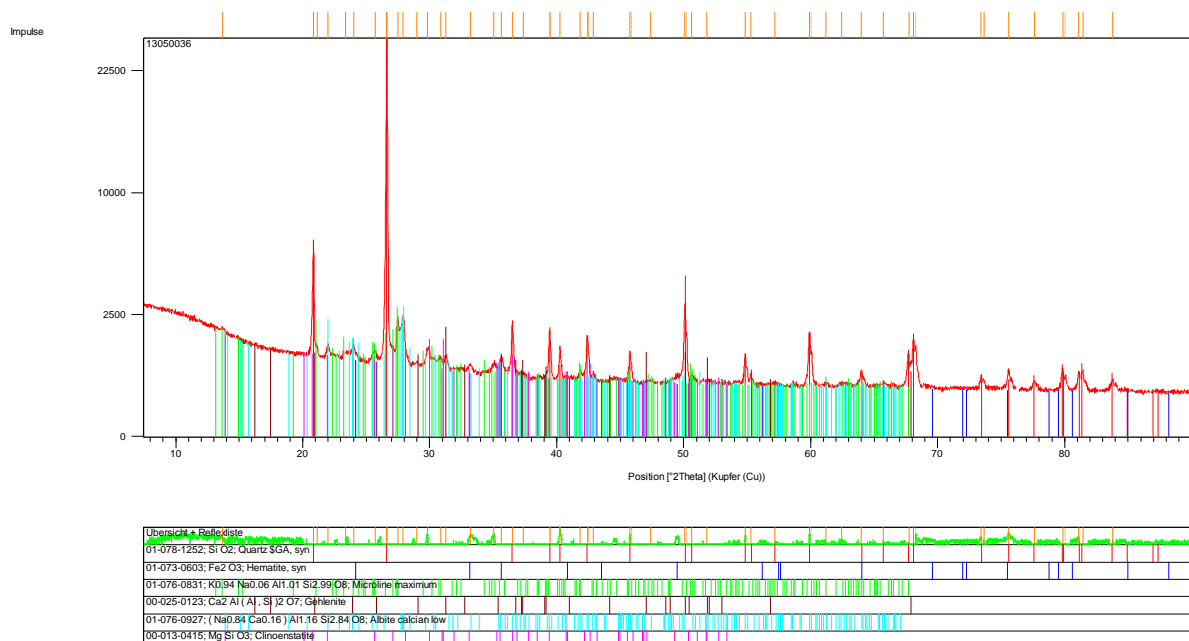
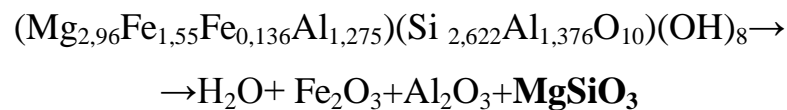


Рис. 2.25. Дифрактограмма керамической массы на основе лессовидного суглинка, не подвергавшегося помолу, прошедшей обжиг до 800 °С

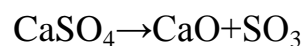
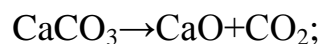
Результаты рентгенофазового анализа образца лессовидного суглинка после 0,5 ч помола, прошедшего обжиг до 800 °С, показали наличие следующих минералов: кварца SiO_2 ; гематита Fe_2O_3 ; альбита ($\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$); микроклина $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,01}\text{Si}_{2,99}\text{O}_8$; геленита $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$; клиноэнстатита MgSiO_3 .

Во время обжига до 800 °С в образце из лессовидного суглинка происходят следующие процессы:

- дегидратация глинистых минералов протекает при температуре 400–700 °С, в результате: каолинит переходит в свою безводную форму метакаолин (610–660 °С); в монтмориллоните (клинохлоре), как отмечалось выше, до 750 °С происходит выделение воды и далее разрушение структуры с образованием в нашем случае клиноэнстатита:



- реакция декарбонизации и десульфуризации (650–850 °С):



Выделенный в процессе реакции оксид кальция, судя по всему, попадает в состав альбита ($\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$), а также участвует в образовании геленита $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$:

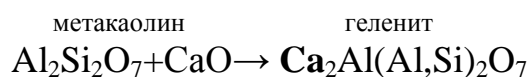
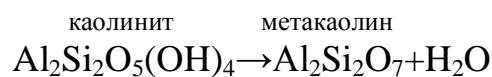
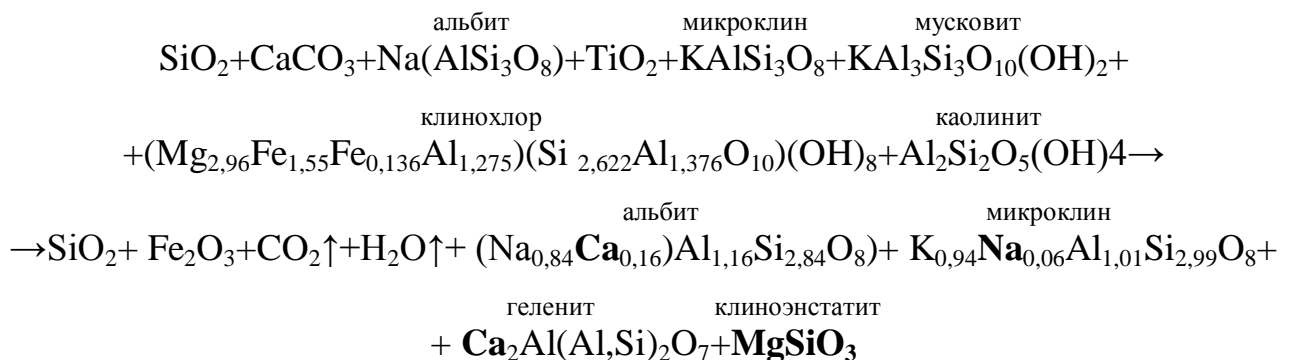


Схема прохождения химических реакций до температуры 800 °С:



Результаты рентгенофазового исследования образца из механически активированного в течение 0,5 ч лессовидного суглинка, обожженного при температуре 800 °С, показали наличие следующих минералов: кварц; гематит; альбит $(\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$; микроклин KAlSi_3O_8 ; ферроэнстатит $(\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,885})(\text{Fe}_{0,383}\text{Mg}_{0,617})\text{Si}_2\text{O}_6$ (рис. 2.26).

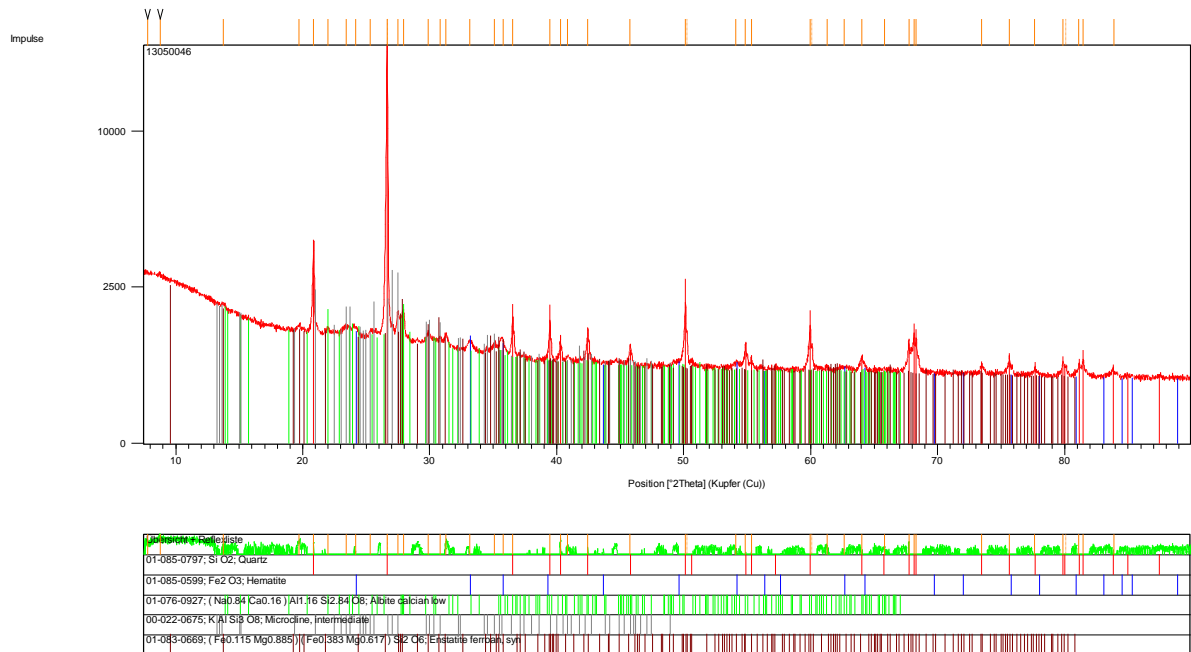
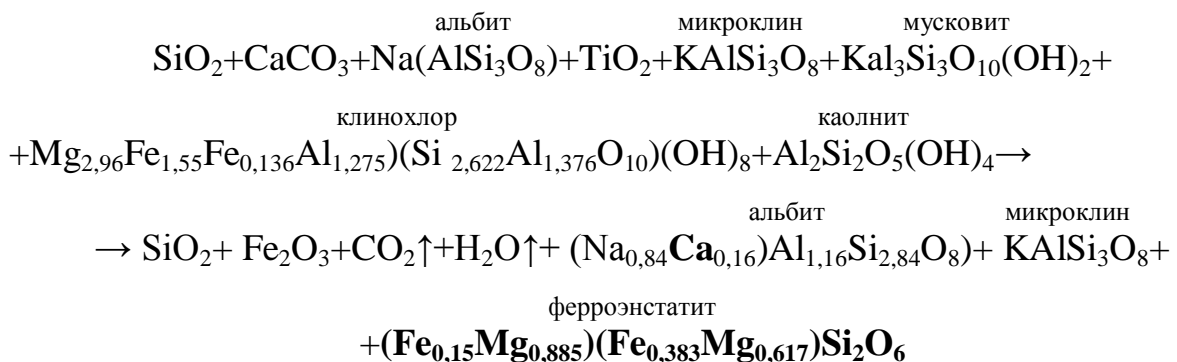


Рис. 2.26. Рентгеновская дифрактограмма лессовидного суглинка после 0,5 ч помола, обожженного при 800 °С

Схема прохождения химических реакций до температуры 800 °С:



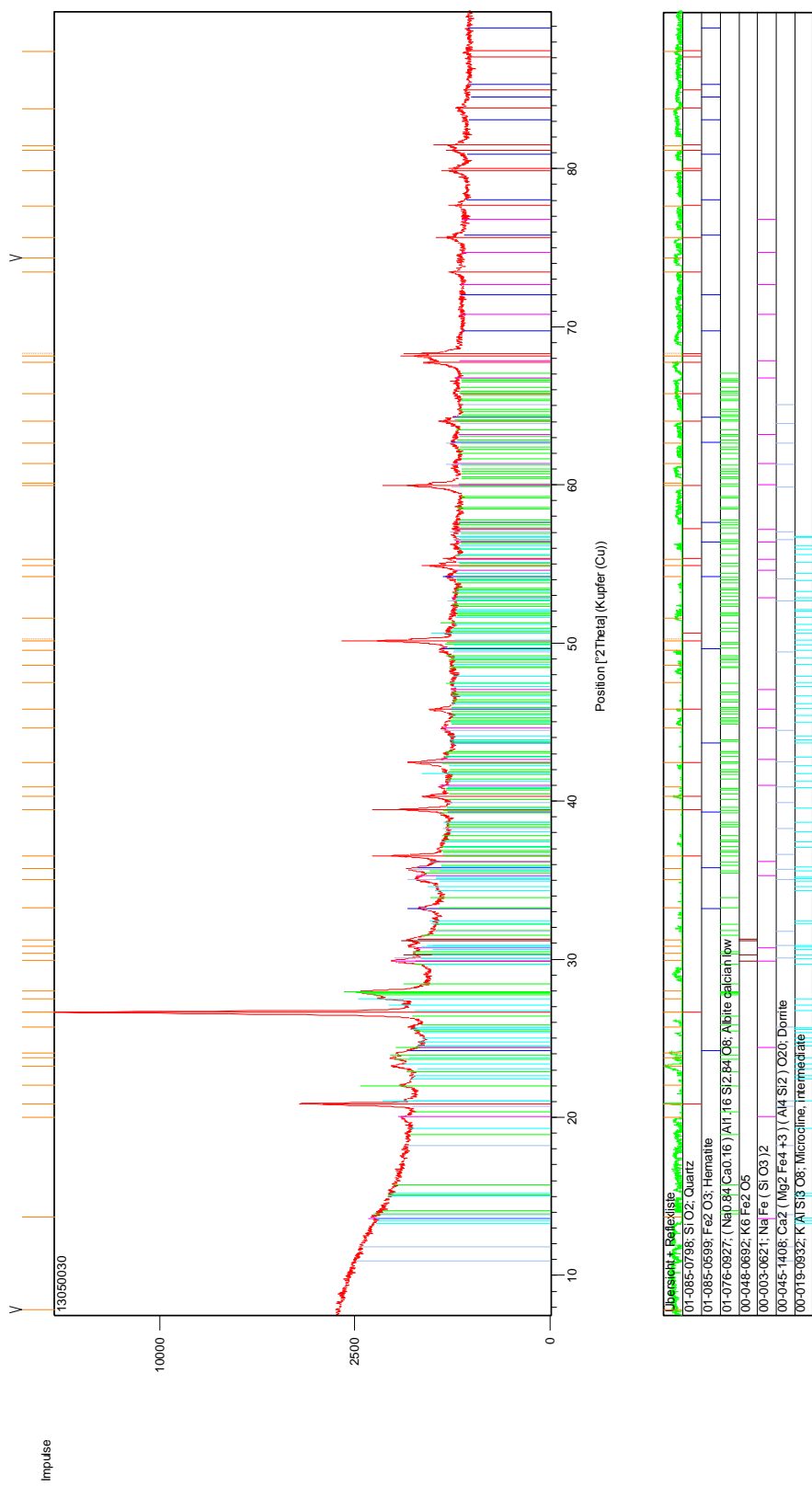
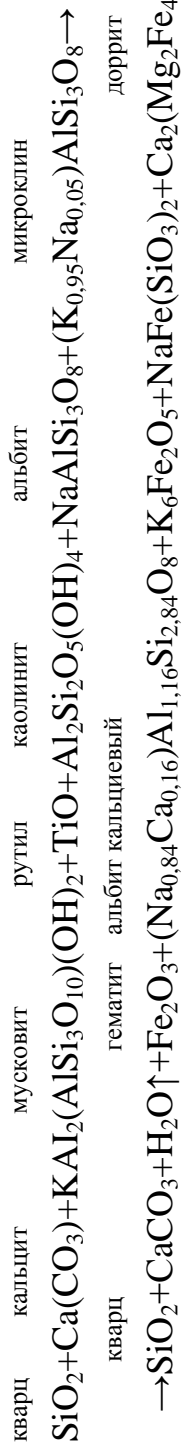


Рис. 2.27. Рентгеновская дифрактограмма красно-бурого суглинка без помолка, обожжённого при 530 °С.

Схема прохождения химических реакций до температуры 530 °С:



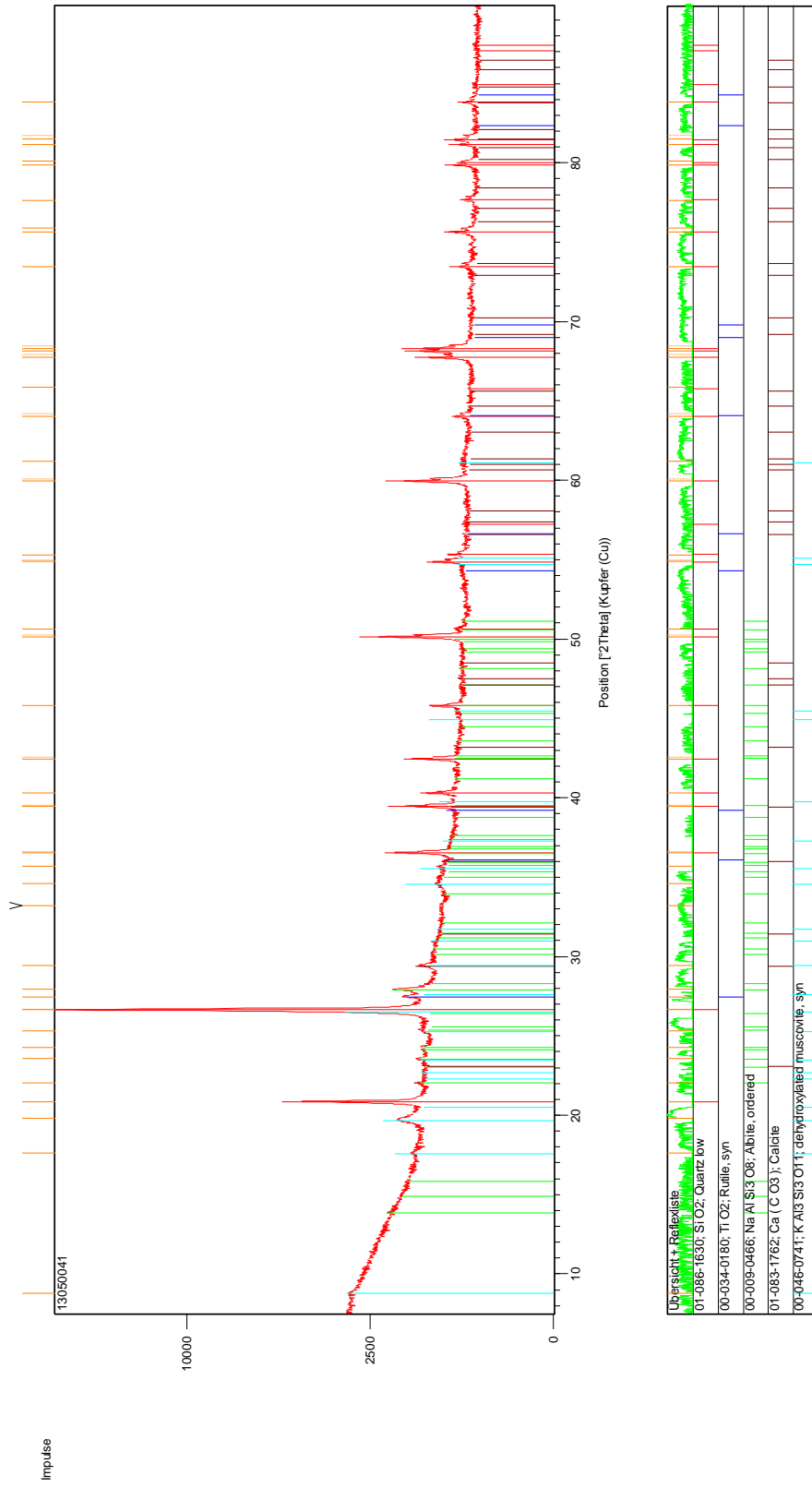
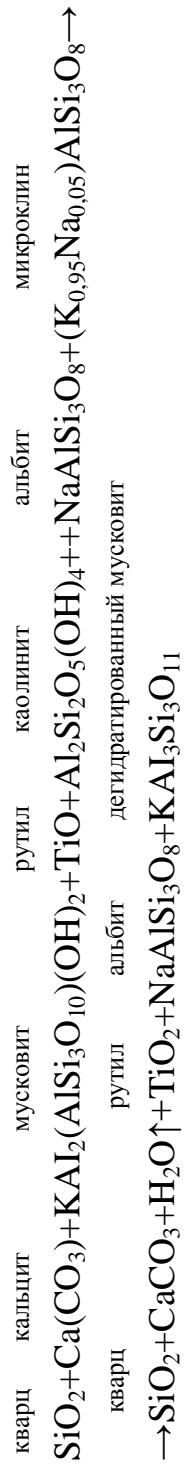


Рис. 2.29. Рентгеновская дифрактограмма красно-бурого суглинка после 0,5 ч помолла, обожжённого при 530 °С.

Схема прохождения химических реакций до температуры 530 °С



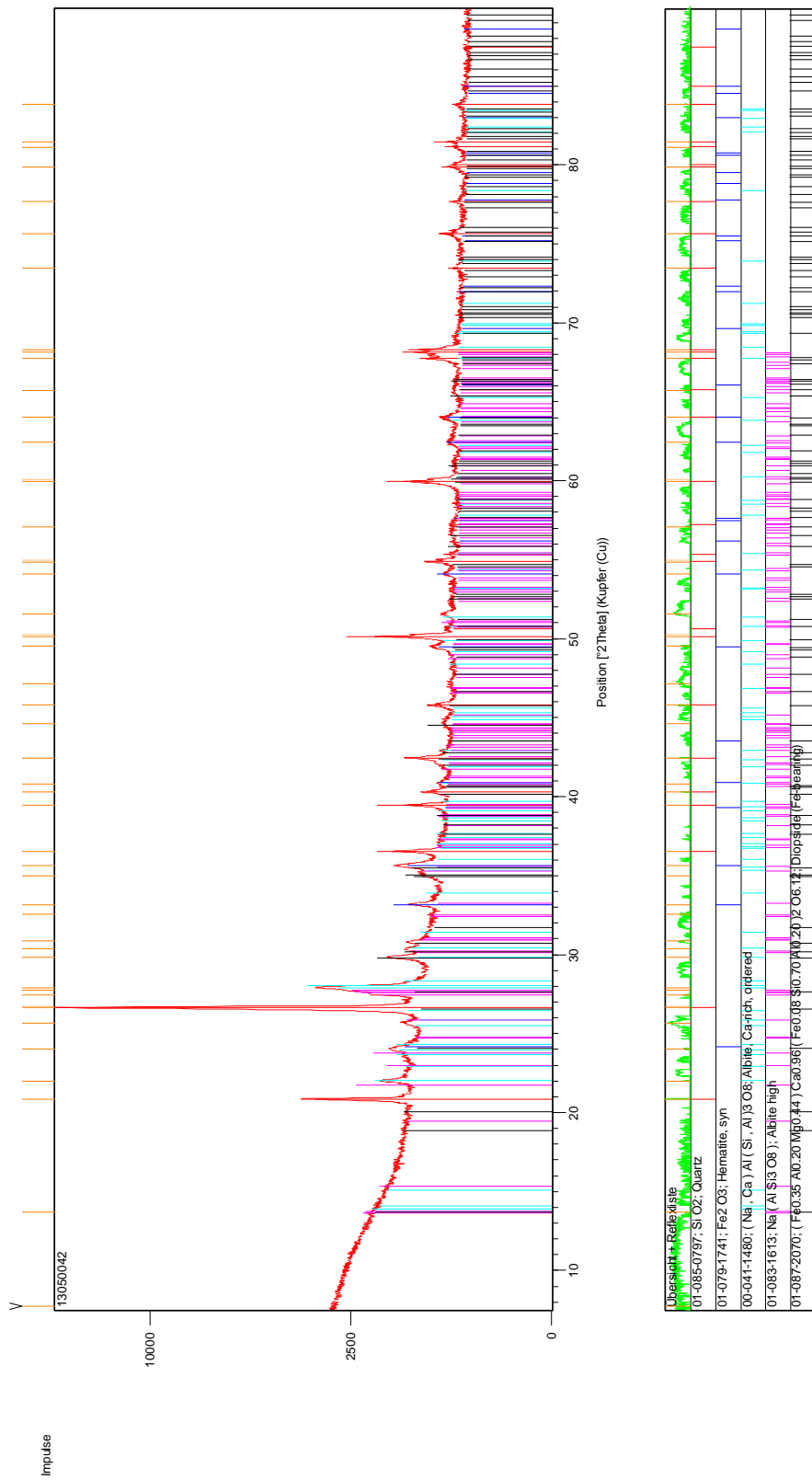
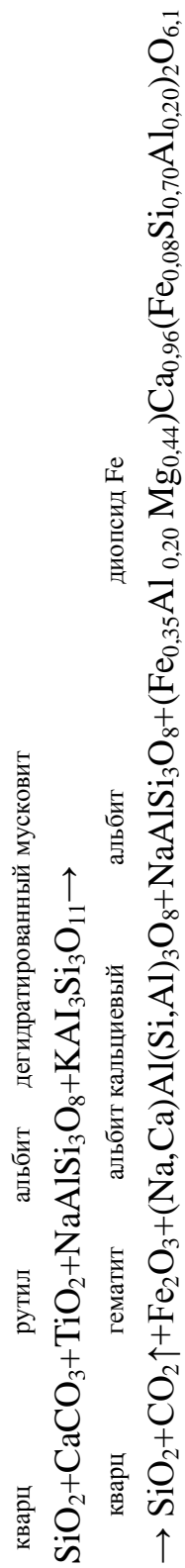


Рис. 2.30. Рентгеновская дифрактограмма красно-бурого суглинка после 0,5 ч помолла, обожжённого при 630 °С.

Схема прохождения химических реакций от температуры 530 до 630 °С



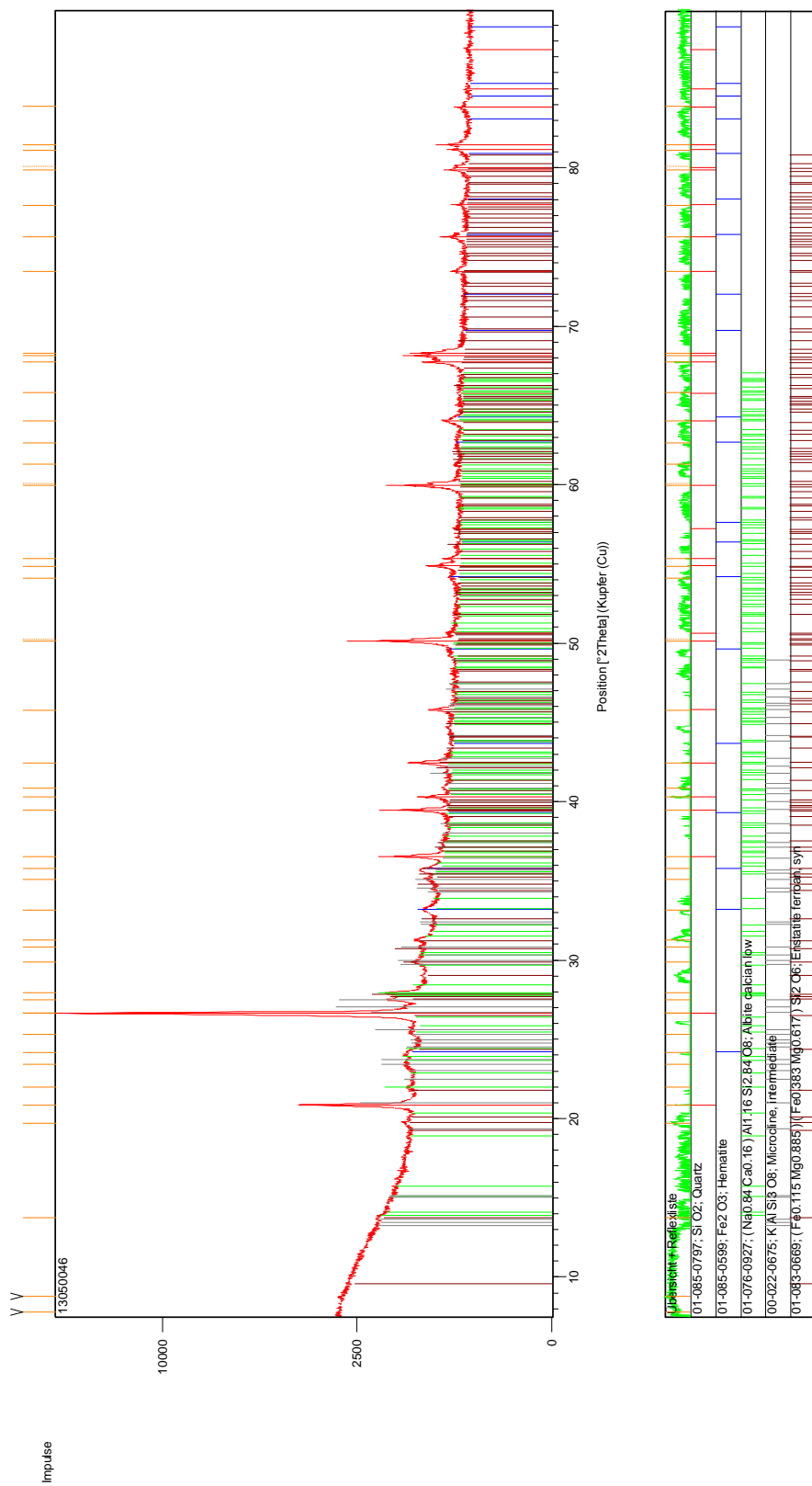
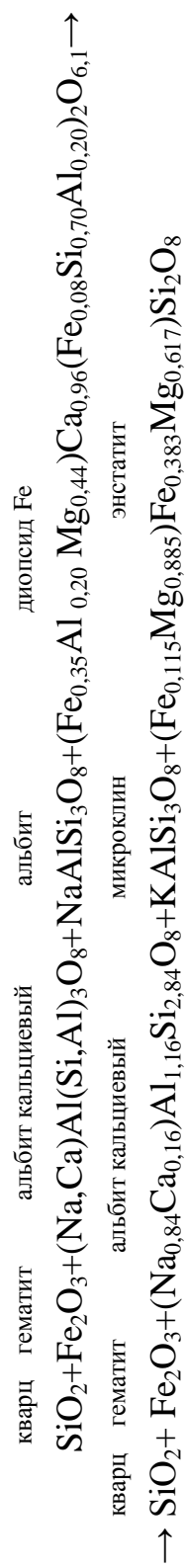


Рис. 2.31. Рентгеновская дифрактограмма красно-бурого суглинка после 0,5 ч помолла, обожжённого при 750 °С.

Схема прохождения химических реакций от температуры 630 до 750 °С



2.3 Роль Na-Fe-содержащих компонентов в формировании эвтектических расплавов в керамических массах

Как уже отмечалось выше, формирование керамического черепка в стеновой керамике, обуславливающее ее прочность, происходит в основном в результате спекания дисперсных коллоидных и микрочастиц сырья с участием жидкой фазы. Жидкая фаза, кристаллизуясь, выполняет роль связки, цементирующей дисперсные частицы в монолит. Процессы, происходящие при спекании с участием жидкой фазы, зависят от начальной пористости сырца, количества жидкой фазы, размера частиц, степени смачивания твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и др. Они зависят также от происхождения жидкой фазы: появилась ли жидкая фаза вследствие расплавления легкоплавкого компонента смеси или вследствие «контактного» плавления, когда жидкая фаза возникает при температуре более низкой, чем температура плавления компонентов смеси [76].

Добавка щелочных оксидов R_2O снижает температуру образования жидкой фазы. Так, при обжиге каменной глины Li_2O снижают эту температуру с $1175^{\circ}C$ до $800^{\circ}C$, Na_2O – до $875^{\circ}C$ K_2O – до $925^{\circ}C$ [77].

В результате содержания в глине таких примесей как Fe_2O_3 R_2O возникают эвтектические расплавы более сложного состава и при более низких температурах. Так, было отмечено сильное понижение температуры плавления (на несколько сот градусов) при добавлении всего 1 % Na_2O к смеси $FeO+SiO_2$, что видно на диаграмме состояния $Na_2O-FeO-SiO_2$ изученной Картером и Ибрагимом (рис. 1.14) [79].

Для выявления влияния Na-Fe-содержащих компонентов на температуру начала формирования керамического черепка проводили dilatометрические исследования керамических масс на основе глинистого сырья как природного, так и техногенного происхождения.

Лессовидные и красно-бурые суглинки содержат в своем химическом составе мас. %: Fe_2O_3 – 2,15-3,3; Na_2O – 0,71-0,8; Al_2O_3 – 7,01-8,61 (табл. 2.1).

Поэтому в данное сырье целесообразно вводить 5–10 % Na-Fe-содержащих компонентов техногенного происхождения в виде красного шлама, который содержит Fe_2O_3 до 40 %, Na_2O – 6,3%, Al_2O_3 – 16,6 %, а также Fe-содержащие отходы газоочистки, в которых содержание оксида железа достигает 44 %, оксида натрия 3.2%, оксида алюминия 5,8 % (табл.2.1).

При проведении исследований часть суглинистого сырья (20–25 %) подвергалась механохимической активации путем помола в щелочной среде Na-Fe-содержащего компонента. Гранулометрический состав сырья представлен в таблицах 2.13 – 2.15.

Таблица 2.13

**Значения гранулометрического состава керамических масс
на основе лессовидного суглинка**

Размер зерен d, мкм	Содержание зерен, мас. %			
	Без активации	После механохимической активации в течение:		
		0,5 ч	1,0 ч	2,0 ч
1250	27,32	3,80	0,01	0,08
630	23,07	8,49	2,38	0,08
315	19,51	10,32	9,52	0,08
140	14,63	9,49	14,43	1,26
80	4,88	5,27	8,90	12,34
менее 80	10,59	62,63	64,76	86,16

Таблица 2.14

**Значения гранулометрического состава керамических масс
на основе красно-бурого суглинка**

Размер зерен d, мкм	Содержание зерен, мас. %			
	Без активации	После механохимической активации в течение:		
		0,5 ч	1,0 ч	2,0 ч
1250	19,38	1,33	0,03	0,005
630	15,56	4,67	1,67	0,005
315	20,78	8,00	5,33	4,00
140	17,78	5,33	6,67	4,67
80	10,08	6,67	5,40	2,30
менее 80	16,43	74,00	80,90	89,02

Таблица 2.15

Значения гранулометрического состава керамических масс на основе смеси красно-бурого и лессовидного суглинков

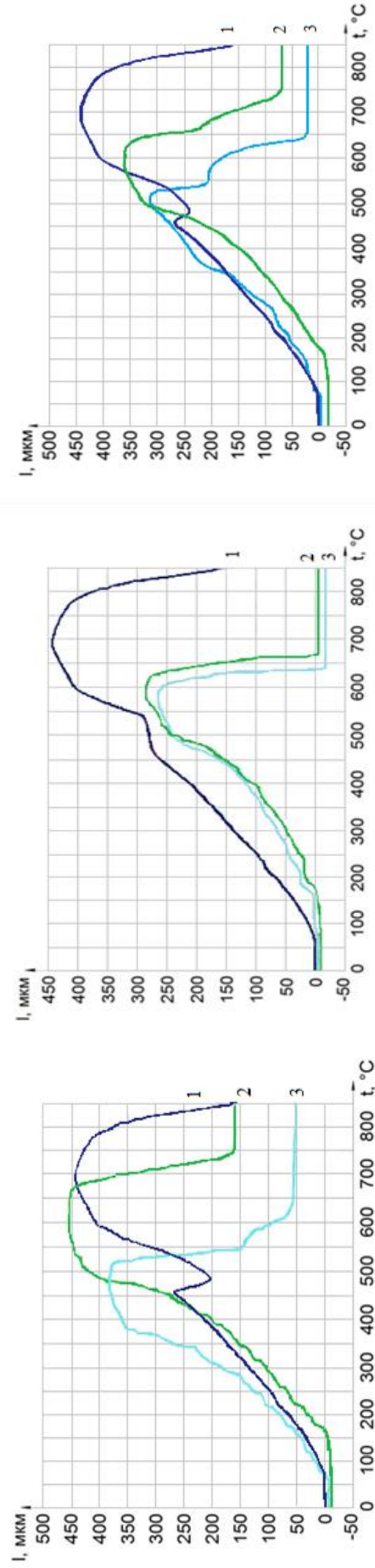
Размер зерен d, мкм	Содержание зерен, мас. %	
	Без активации	Механохимическая активация в течение 0,5 ч
1250	23,35	2,33
630	19,31	6,80
315	20,14	7,90
140	16,21	7,50
80	7,48	5,74
менее 80	13,51	69,73

Результаты dilatометрических исследований представлены на рисунке 2.32. Диспергирование части суглинков совместно с Na-Fe-содержащим компонентом приводит к снижению температуры твердофазовых реакций в контактных зонах и температуры появления жидкой фазы на 50–100 °С по сравнению с образцами без диспергирования и к более интенсивному образованию расплава и интенсивной усадки уже после 550 °С [174].

Температура спекания в кирпиче определяется температурой появления необходимого количества жидкой фазы и наличием коллоидных частиц. Известно [193], что даже в наиболее пластичных глинах содержится 3 % коллоидных частиц, поэтому практически все глины подвергают механической активации. В процессе механической активации происходит диспергирование глинистых частиц до агрегатов размером 5–20 мкм, что приводит к увеличению активной поверхности [193].

Активация суглинка проводилась мокрым помолотом в мельнице, загруженной цельпесками. При загрузке мельницы цельпесками диспергирование осуществляется не только за счет ударных воздействий на материал, но и за счет истирания, т. е. сдвига одной части зерна относительно другой, что позволяет интенсифицировать намол коллоидных частиц [194].

Рентгеновские методы дают возможность определять структурные нарушения [44]. Эти нарушения заключаются в изменении межплоскостных



а

б

в

Рис. 2.32. Дилатометрические кривые керамической массы, состоящей из: а – лессовидного суглинка; б – красно-бурого суглинка; в – смеси лессовидного и красно-бурого суглинков, где 1 – керамическая масса без добавок и помола; 2 – керамическая масса с добавлением 5 % Na-Fe-содержащего компонента (без дополнительного помола); 3 – керамическая масса с добавлением 5 % Na-Fe-содержащего компонента (0.5 ч помола)

расстояний (расширение или сжатие решетки) или в деформировании структурных плоскостей, или в образовании блоков. Делингер изучал структурные нарушения в металлах. Структурные плоскости могут также быть шероховатыми. Деформация особенно отчетливо проявляется в расширении дифракционных линий и отличается от эффектов, связанных с размером зерен [44]. Увеличение дисперсности также вызывает расширение линий, которое, однако, характеризуется иной зависимостью от увеличения дифракционного угла θ . В случае эффектов, связанных с размером частиц, расширение составляет:

$$\Delta B = \frac{\lambda}{am} \cdot \frac{1}{\cos \theta} , \quad (2.5)$$

где am – длина ребра.

При изменении же плоскостных расстояний оно составляет:

$$\Delta \theta = \frac{\Delta d}{d} \cdot \operatorname{tg} \theta . \quad (2.6)$$

Пользуясь различным значением θ , можно одновременно производить количественные определения эффектов, связанных с размером частиц и деформации. Наличие блокирования, дефектов или неровностей вызывает заметное уменьшение дифракции, которое формально аналогично влиянию температурного фактора Дебая–Валльнера; можно также подсчитать среднюю «амплитуду нарушений». У некоторых силикатов со слоистыми структурами дополнительные эффекты, связанные с ослаблением слоев, могут оказаться фактором нарушения; это оказывает влияние на реакционную способность в твердом состоянии, а также в значительной степени действует на величину равновесия температуры реакции [44].

Намол коллоидных частиц определялся по снижению интенсивности характерных дифракционных максимумов кварца ($d = 0,334$ нм), гидрослюды ($d = 0,99\text{--}0,95$ нм), монтмориллонита ($d = 0,50; 0,429; 0,385$ нм) и каолинита ($d = 0,714\text{--}0,233$ нм) на рентгенограммах порошков с различным

содержанием красного шлама, снятых через определенные промежутки времени помола. Исходя из экономических соображений, длительность помола составляла до 2 часов. Рентгенограммы сырьевых порошков до и после активации представлены на рисунках 2.33–2.35.

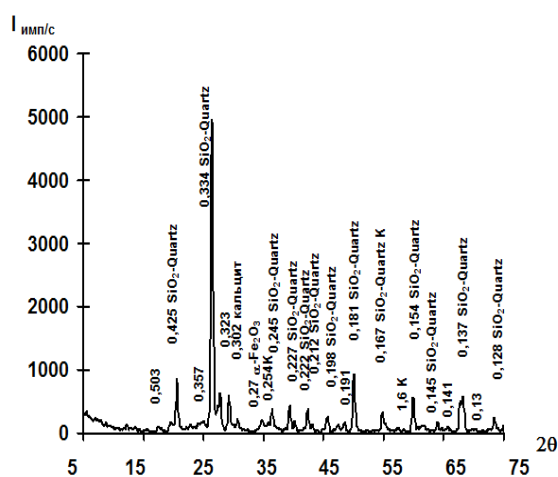


Рис. 2.33. Рентгеновская дифрактограмма керамического вяжущего состоящего из суглинка и Na-Fe-содержащего красного шлама (без диспергирования)

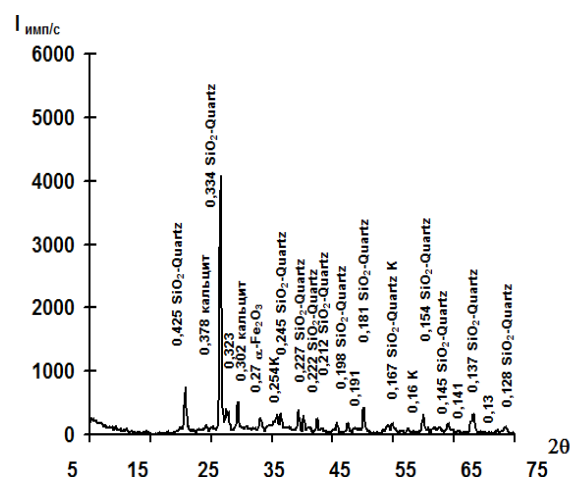


Рис.2.34. Рентгеновская дифрактограмма керамического вяжущего состоящего из суглинка и Na-Fe-содержащего красного шлама (диспергирование в течение 2,0 ч)

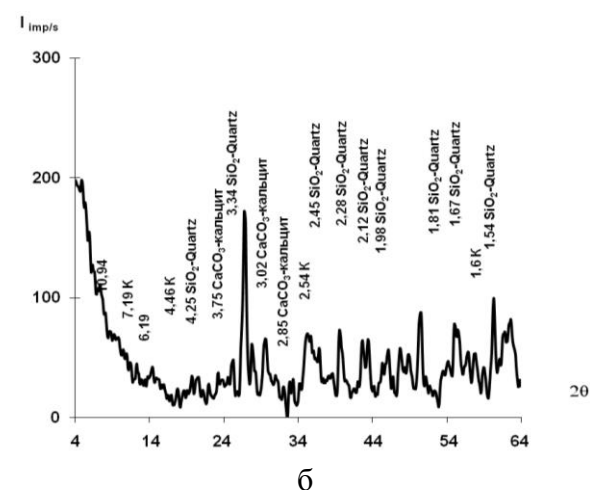
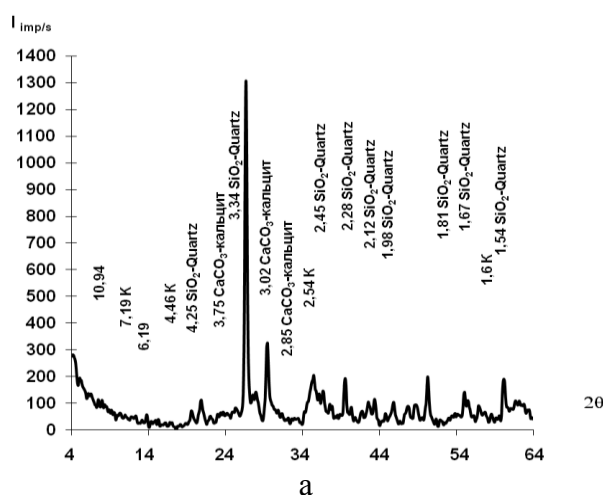


Рис. 2.35. Рентгеновская дифрактограмма керамического вяжущего диспергированного совместно с Na-Fe-содержащим отходом газоочистки в течение: а – 0,5 ч; б – 2,0 ч

Результаты влияния механической и механохимической активации на диспергирование частиц кремнезема, гидрослюд и каолинита представлены на рисунке 2.36 [194].

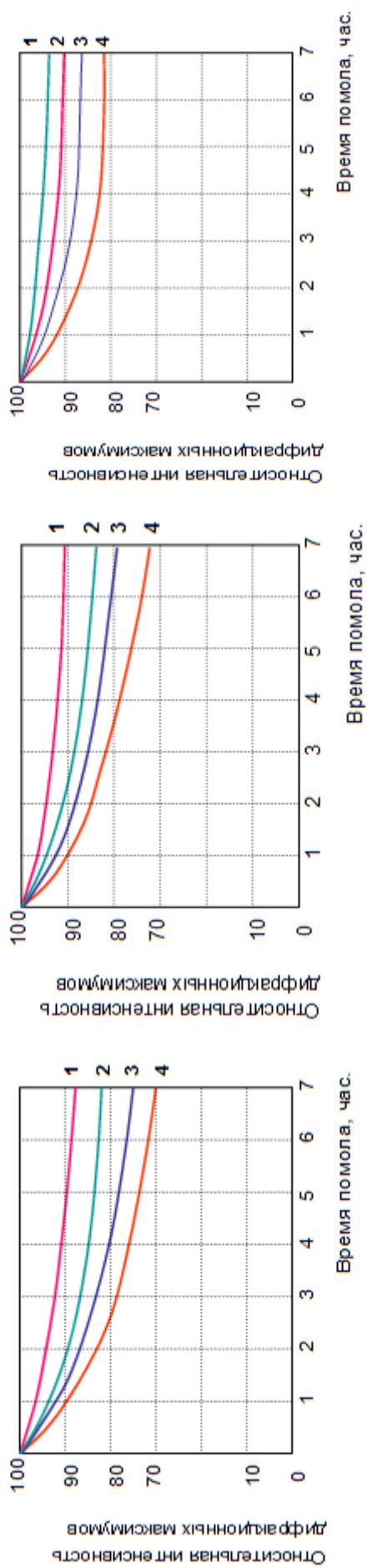


Рис. 2.36. Влияние механохимической активации на дисперсный состав:

а – кремнезема, б – гидрослюда, в – каолинита, присутствующих в суглинке, где: 1 – механическая активация помолом лессовидного суглинка; 2 – механохимическая активация помолом лессовидного суглинка с добавлением 10 % красного шлама; 3 – механохимическая активация помолом лессовидного суглинка с добавлением 20 % красного шлама; 4 – механохимическая активация помолом лессовидного суглинка с добавлением 30 % красного шлама [194]

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что присутствие гидроксил-ионов в процессе помола в течение 2 ч интенсифицирует намоление коллоидных частиц при $\text{pH} = 10$ на 12 %, а при $\text{pH} = 10,8$ на 18 %, гидрослюды соответственно на 22 и 30 %; каолинита на 30 и 45 % по сравнению с механической активацией [194].

Диспергирование частиц при этом осуществляется по механизмам, приведенным на рисунках 2.17, 2.18 [174].

Наибольшая диспергация как при механической, так и комплексной механохимической активации происходит в зернах монтмориллонита, в меньшей степени диспергируются зерна гидрослюды и еще в меньшей степени – зерна кремнезема [194]. Это обусловлено тем, что пачки монтмориллонита наиболее слабо связаны между собой, так как изоморфные замещения Al^{3+} на Fe^{2+} , Mg^{2+} происходят в среднем октаэдрическом слое, в отличие от гидрослюды, у которой эти замещения происходят не только в октаэдрическом слое, но и во внешних, тетраэдрических (Si^{4+} на Al^{3+}) [194].

В монтмориллоните усложнение кристаллической решетки осуществляется посредством объединения двух кремнеземистых слоев с расположенным между ними гиббситовым или бруситовым слоем. В комбинации с гиббситовым компонентом образуется пиррофиллит $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, а в случае бруситового слоя – тальк $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Эти два вещества обычно не считают настоящими глинистыми минералами, однако монтмориллонит можно рассматривать как их производные, образованные в результате некоторого замещения [31]. У монтмориллонита отдельные кристаллы состоят из многих единичных сложных слоев, по составу приближающихся к той или иной из двух приведенных формул. Поскольку такие сложные пакеты прилегают к друг другу лишь кремнеземистыми листами, между ними уже нет гидроксильных связей и они удерживаются совместно только ван-дер-ваальсовыми силами, которые легко разрываются, чем обусловлена легкая расщепляемость монтмориллонитов на тонкие чешуйки и «мылкость» их на ощупь при растирании пальцами [31].

Молекулы H_2O располагаются в межпакетных пространствах, т. е. проникают вдоль плоскостей, разграничивающих плоские пакеты кристаллической структуры. Так как каждый пакет с обеих сторон на внешних плоскостях содержит гидроксильные ионы и, следовательно, пакеты примыкают друг к другу по поверхностям, несущим одинаковые заряды, то нет ничего удивительного в том, что при проникновении воды легко происходит раздвижение этих пакетов [195].

Электрическая неуравновешенность внутри слоев создает отрицательные заряды на их поверхности. Так как у слюды не скомпенсированные положительные заряды расположены ближе к поверхности и их больше, то величина отрицательных зарядов на поверхности пачек в межпачечном пространстве составляет 1,3 на одну структурную единицу, в то время как у монтмориллонита 0,66 [194]. Поэтому пачки в гидрослюде связаны межпачечными катионами более прочно. При этом, в отличие от монтмориллонита, катионы уравновешены, так как поверхностные отрицательные заряды не являются обменными [194].

Диспергирование структуры глинистых минералов по межпачечным границам вносит значительный вклад в суммарную активную поверхность, обуславливающую высокую адсорбционную способность. В процессе помола кремнезема суглинка с образованием коллоидного кремнезема значительно возрастает активная поверхность [194].

Все это приводит к адсорбции на кремнеземных и глинистых коллоидных частицах большего количества как катионов Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , так и их аквакомплексов [194].

В результате исследований методом рентгеновского анализа определено, что при комплексной механохимической активации лессовидного суглинка путем его помола в щелочной среде красного шлама, содержащего соединения натрия и железа, содержание коллоидных частиц, ответственных за формирование структуры кирпича, увеличивается на кремнеземных частицах на 13,7 %, на гидрослюдистых частицах на 14,9%, на

монтмориллонитовых – на 16,3 % по сравнению с механически активированным сырьем [194].

На рисунках 2.37 и рис. 2.38 приведены микрофотографии суглинистого связующего, частично диспергированного совместно с Na-Fe-содержащим компонентом в течение 0,5 и 2 часов. В процессе помола происходит интенсификация получения частиц коллоидных размеров. Как видно из микрофотографий, поверхности более крупных частиц (рис. 2.37, 2.38) соприкасаются с мелкими, за счет чего в процессе обжига происходит упрочнение керамического черепка при пониженных температурах.

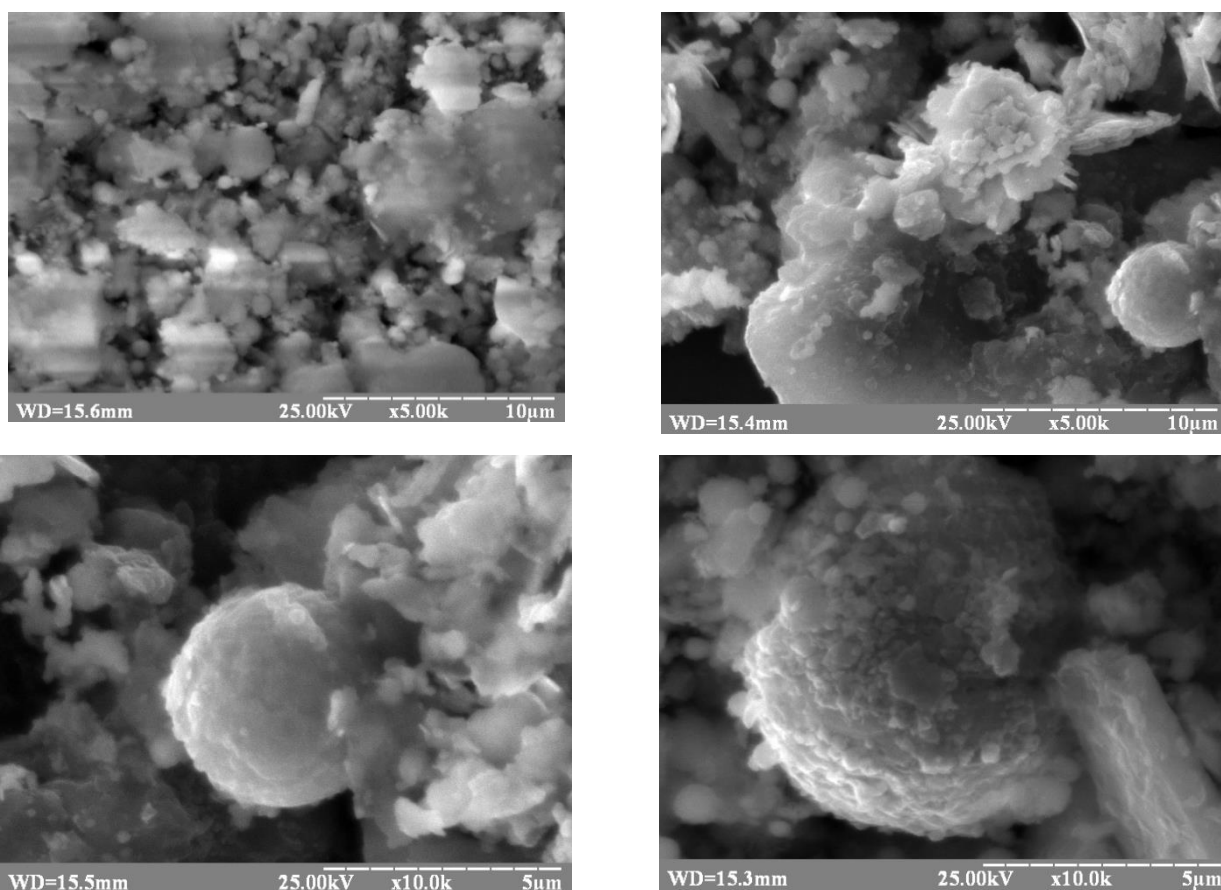


Рис. 2.37. Микрофотографии суглинистого вяжущего, частично диспергированного совместно с железосодержащим отходом в течение 0,5 ч

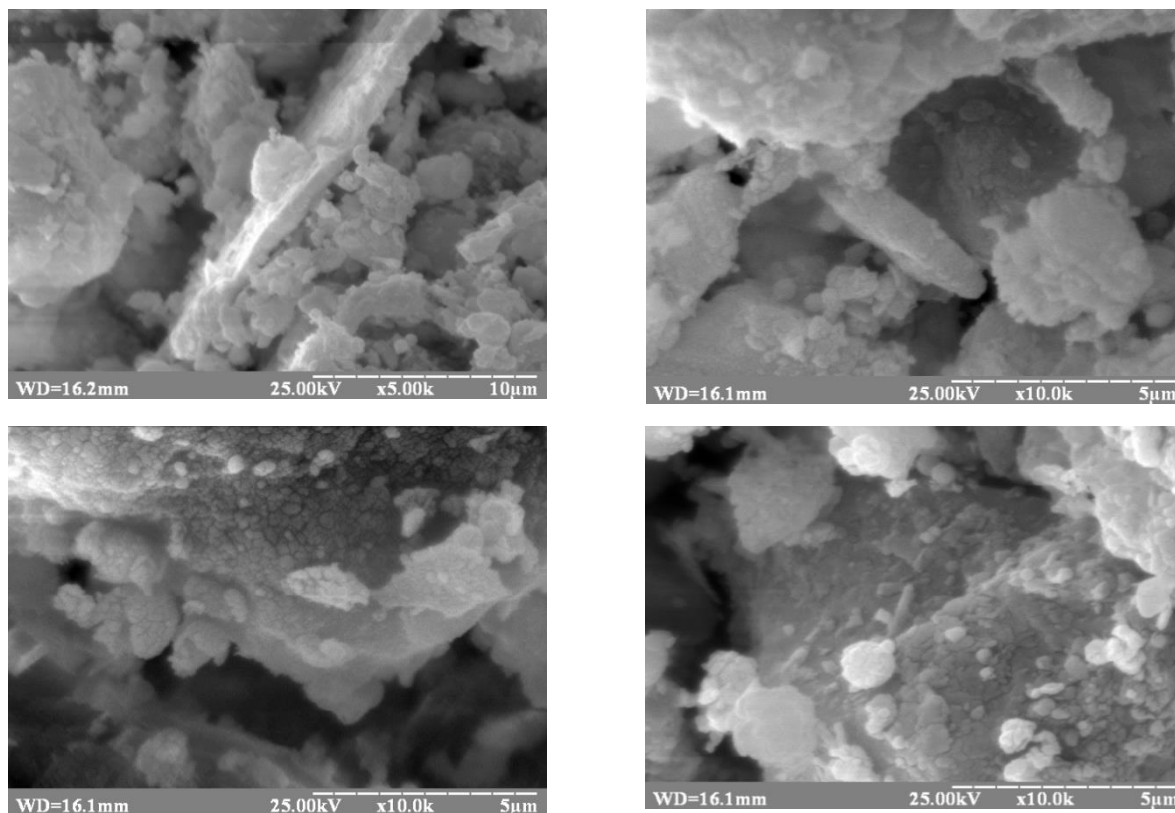


Рис. 2.38. Микрофотографии суглинистого вяжущего, частично диспергированного совместно с железосодержащим отходом в течение 2,0 ч

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов после различной температуры обжига приведены на рисунках 2.39 – 2.53.

На рисунках 2.39, 2.40 представлены результаты рентгенофазового анализа керамических масс состоящего из смеси недиспергированного лессовидного суглинка и 5 % Na-Fe-содержащего отхода газоочистки, обожженного при различной температуре обжига.

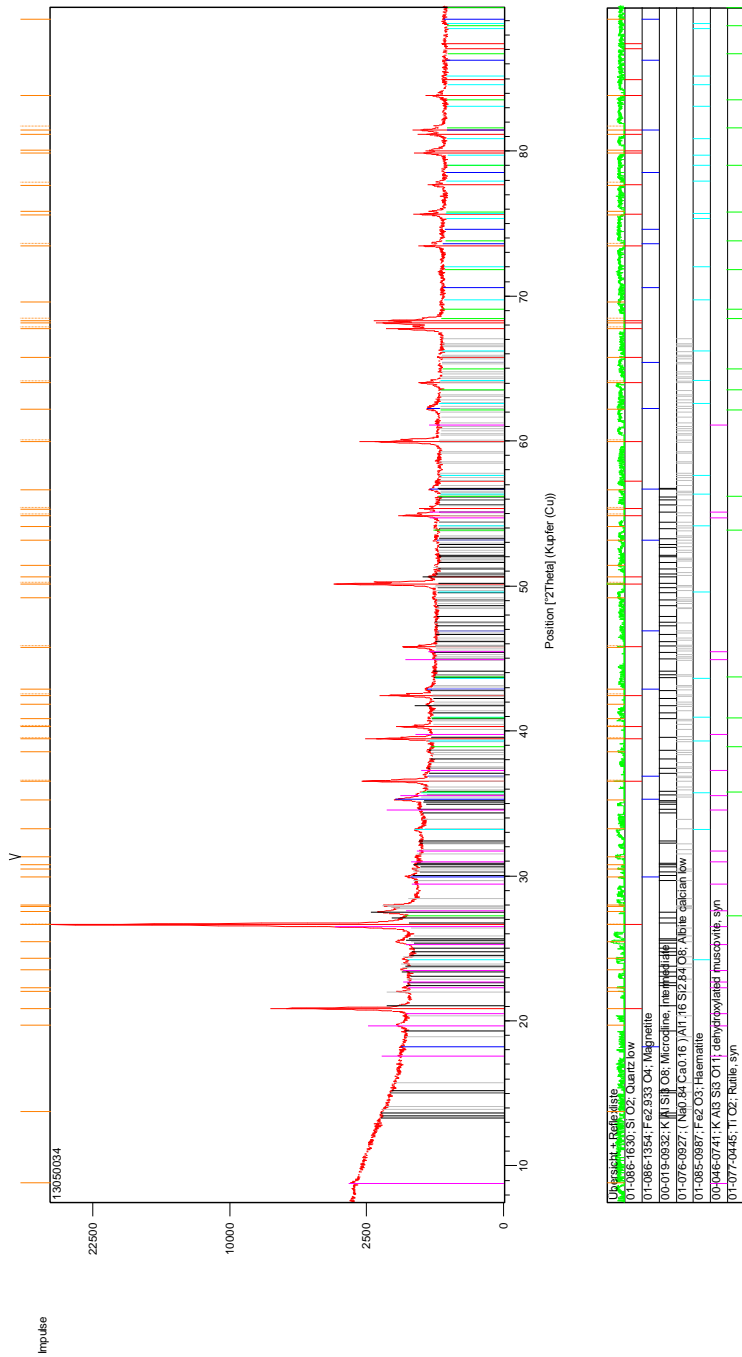
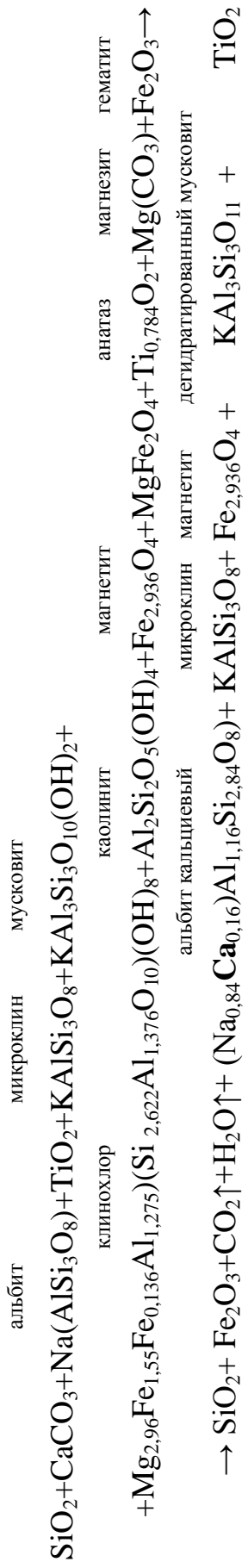


Рис. 2.39. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при температуре 690 °С, состоящего из недиспергированного лессовидного суглинка и 5 % Na-Fe-содержащих отходов газоочистки

Схема прохождения химических реакций при температуре до 690 °С:



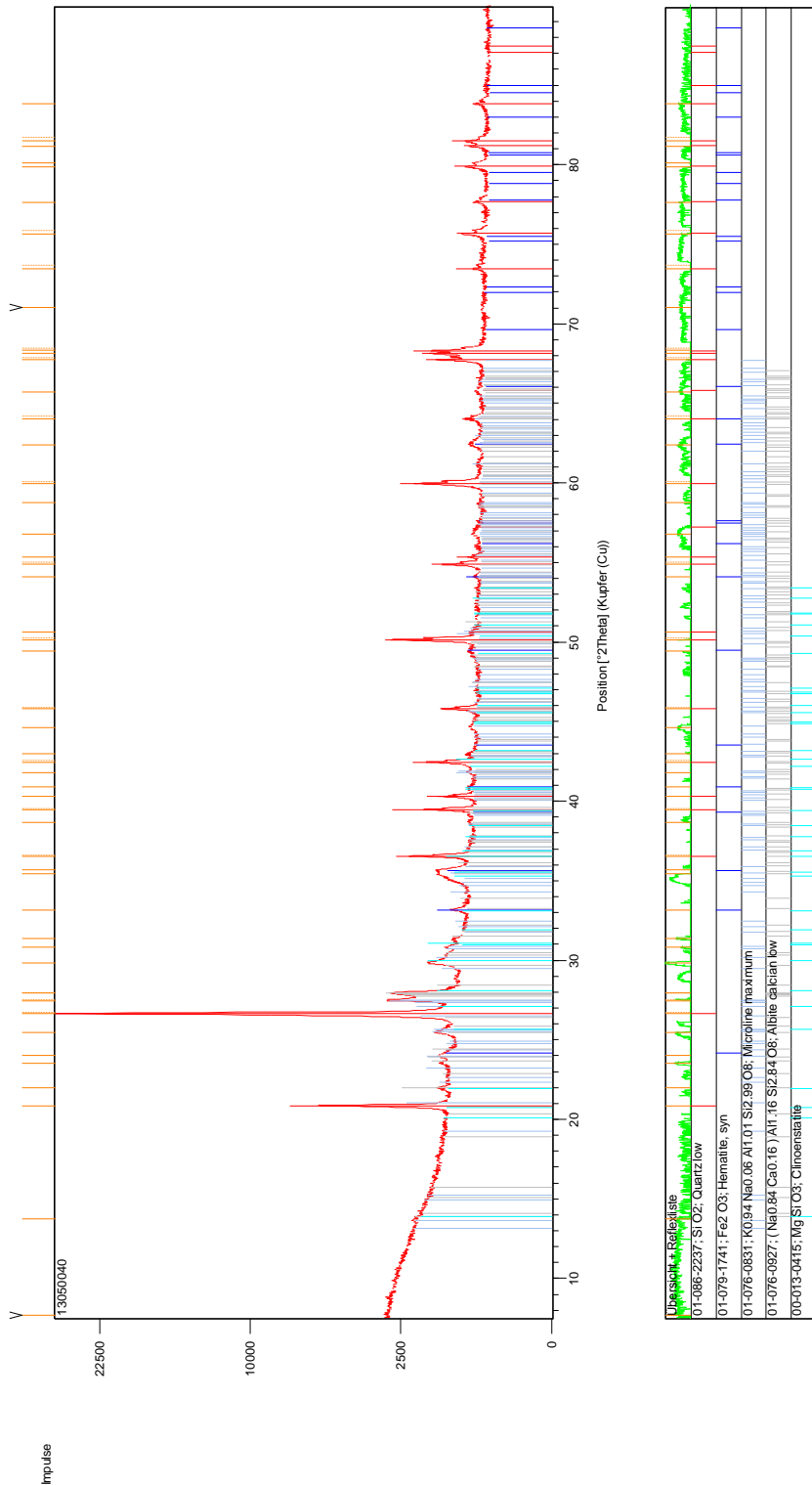
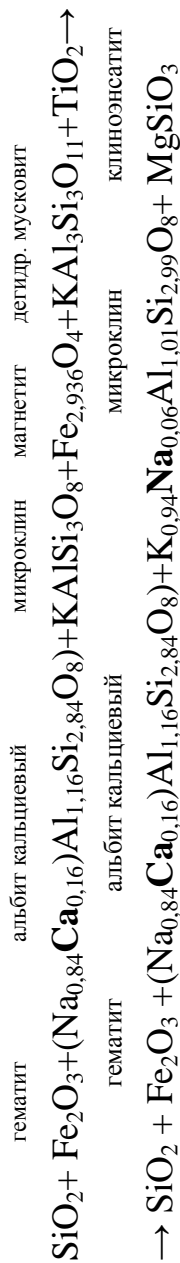


Рис. 2.40. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при температуре 800 °С, состоящего из недиспергированного лессовидного суглинка с добавлением 5 % Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Схема прохождения реакций при температуре от 690 °С до 800 °С:



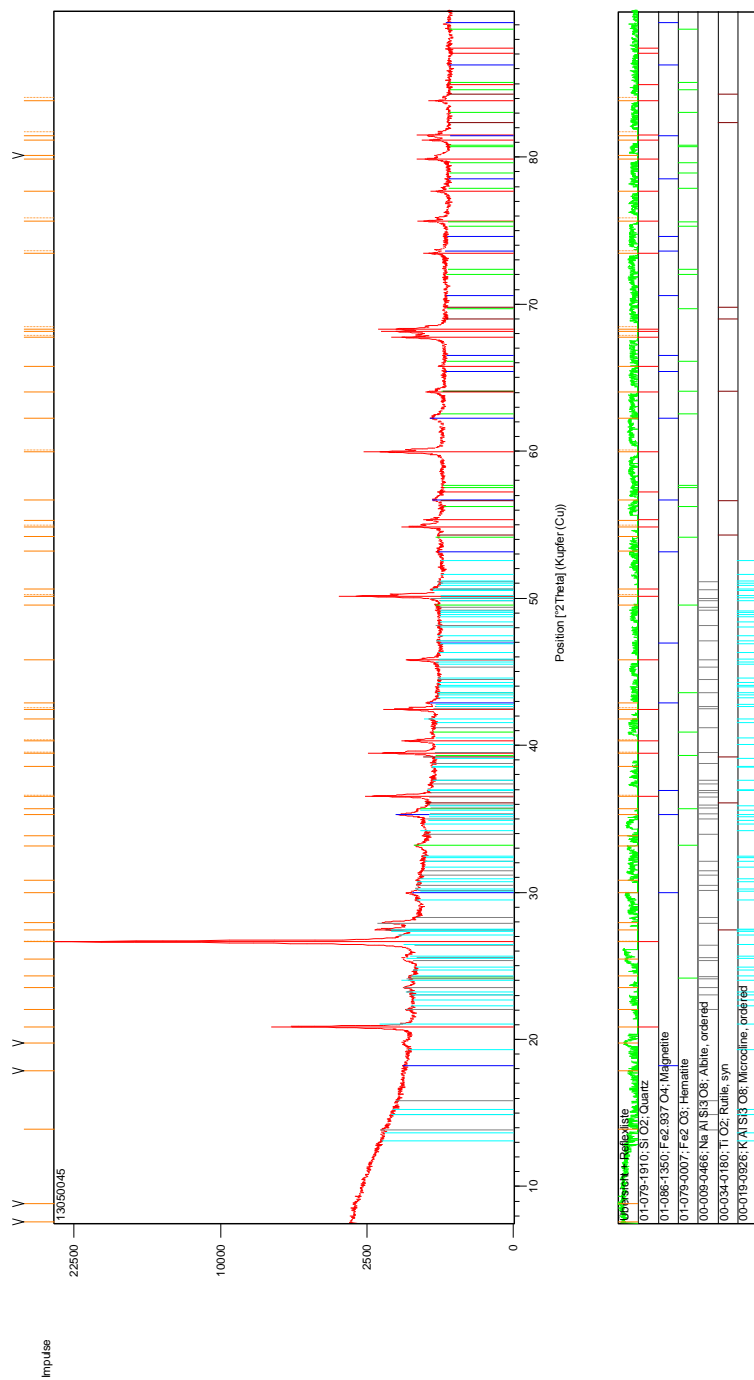
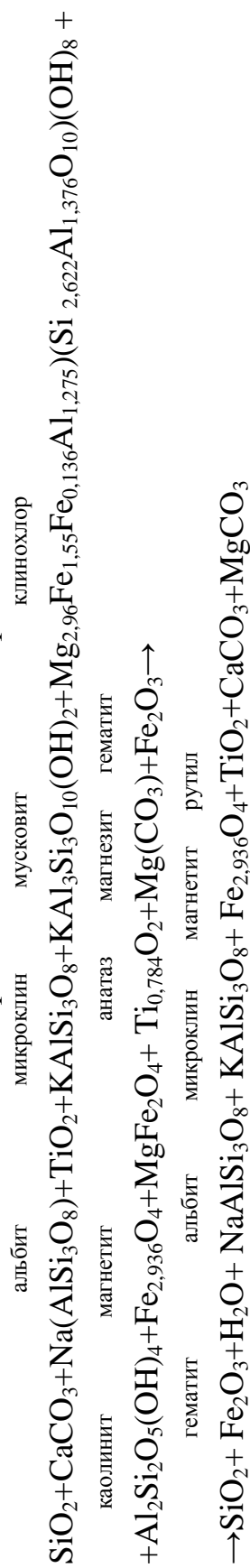


Рис. 2.41. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при температуре 550 °С, состоящего из диспергированного в течение 0,5 ч лессовидного суглинка и 5 % Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Схема прохождения химических реакций до 550 °С



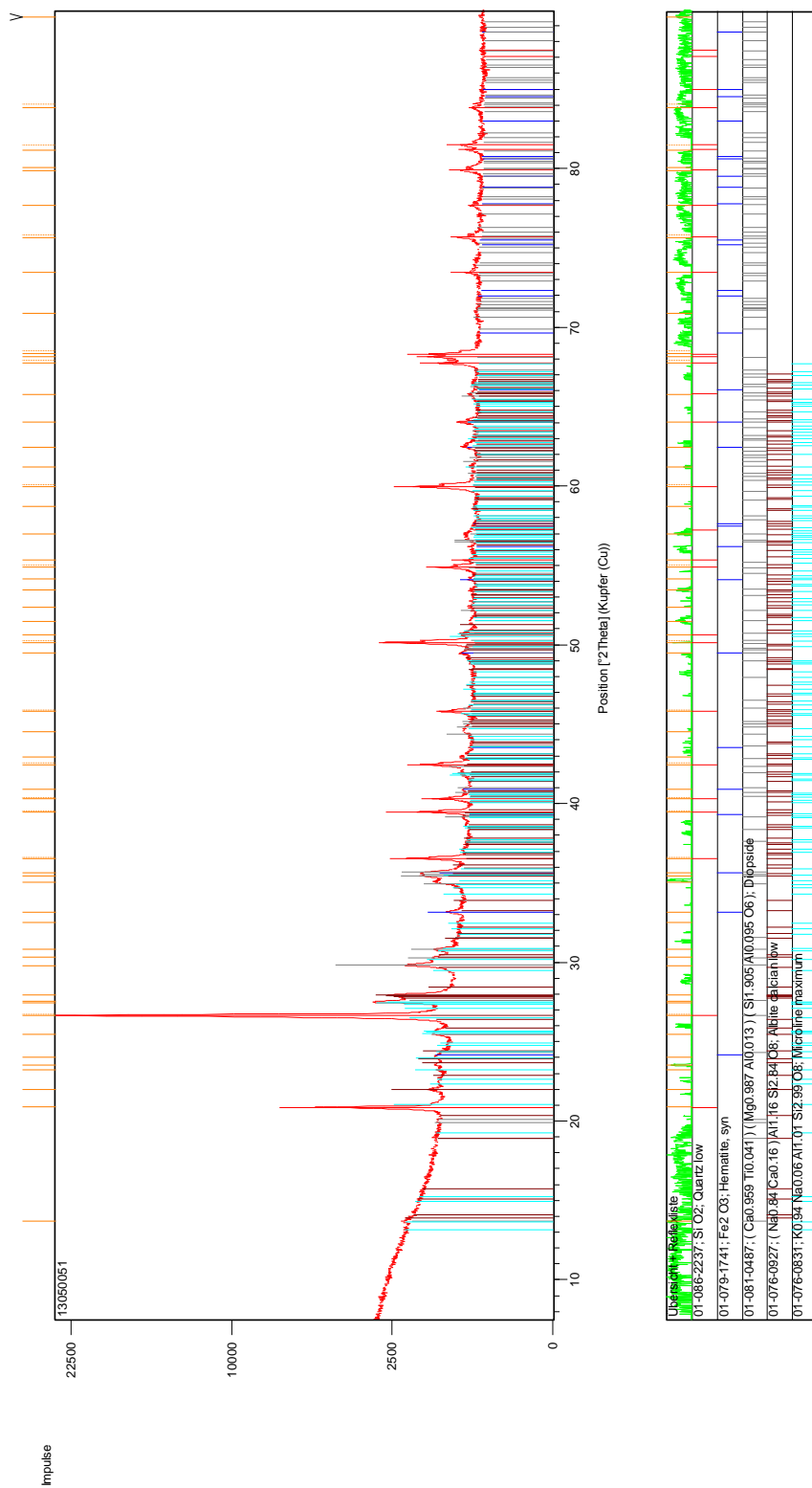
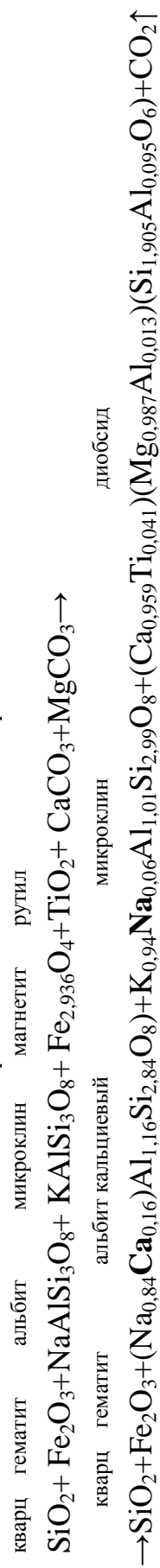


Рис. 2.42. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при температуре 750 °С, состоящего из диспергированного в течение 0,5 ч лессовидного суглинка и 5 % Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Схема прохождения химических реакций от 550 до 750 °С:



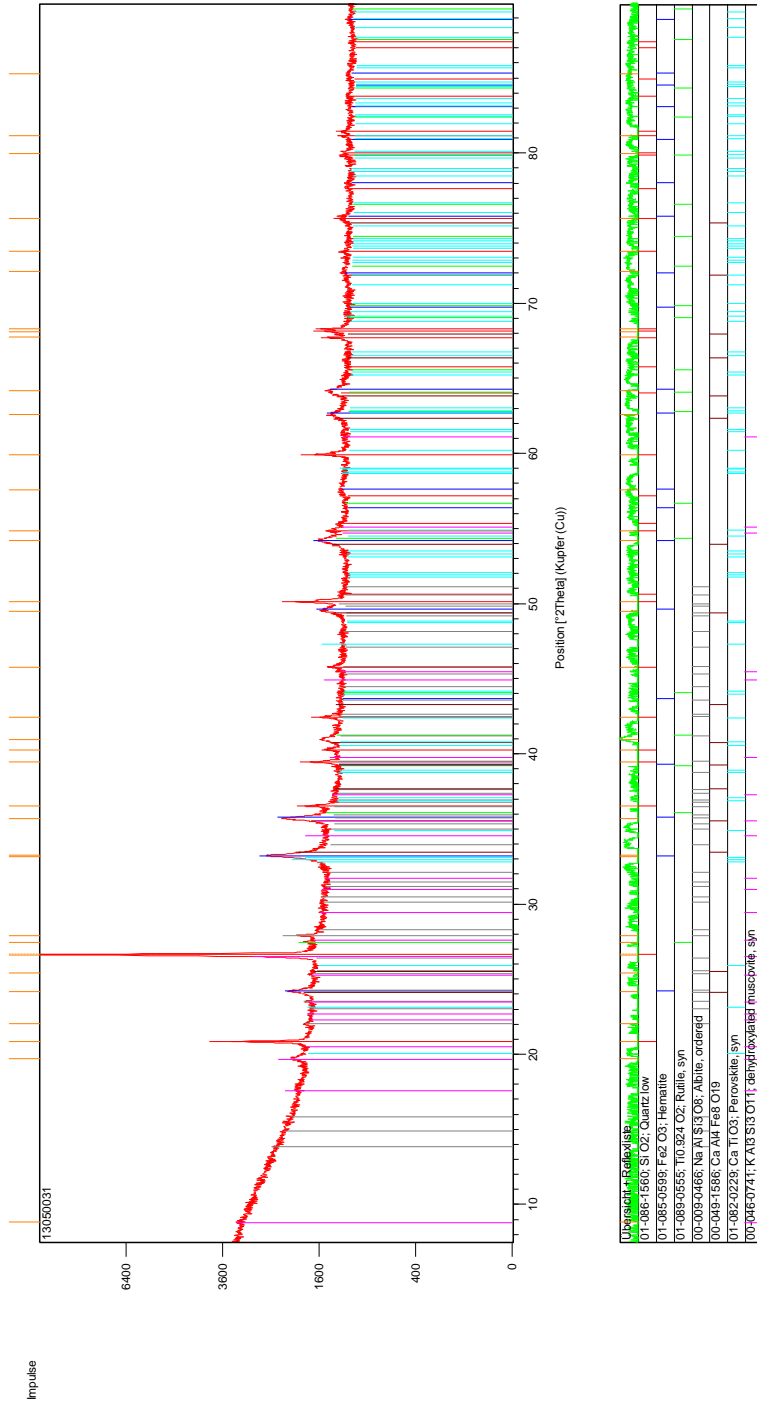
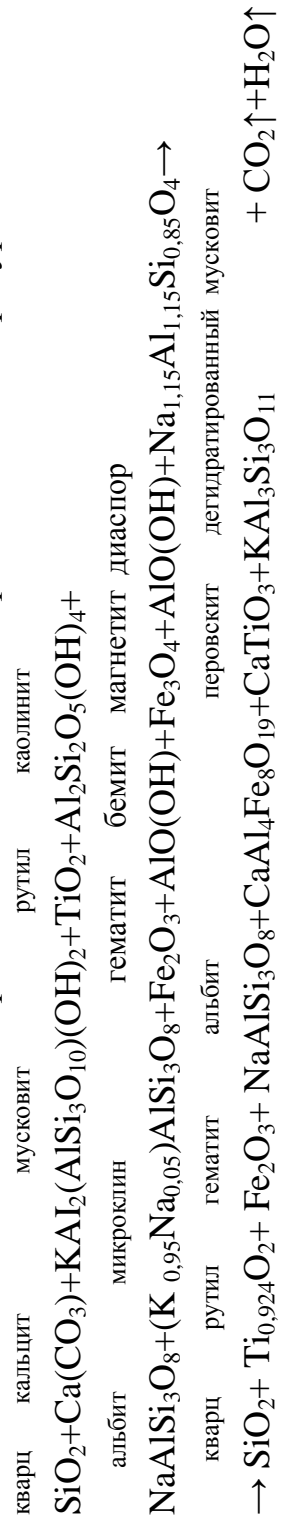


Рис. 2.43. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 610 °С, состоящего из недиспергированного красно-бурого суглинка и 10 % красного шлама

Схема прохождения химических реакций до температуры 610 °С



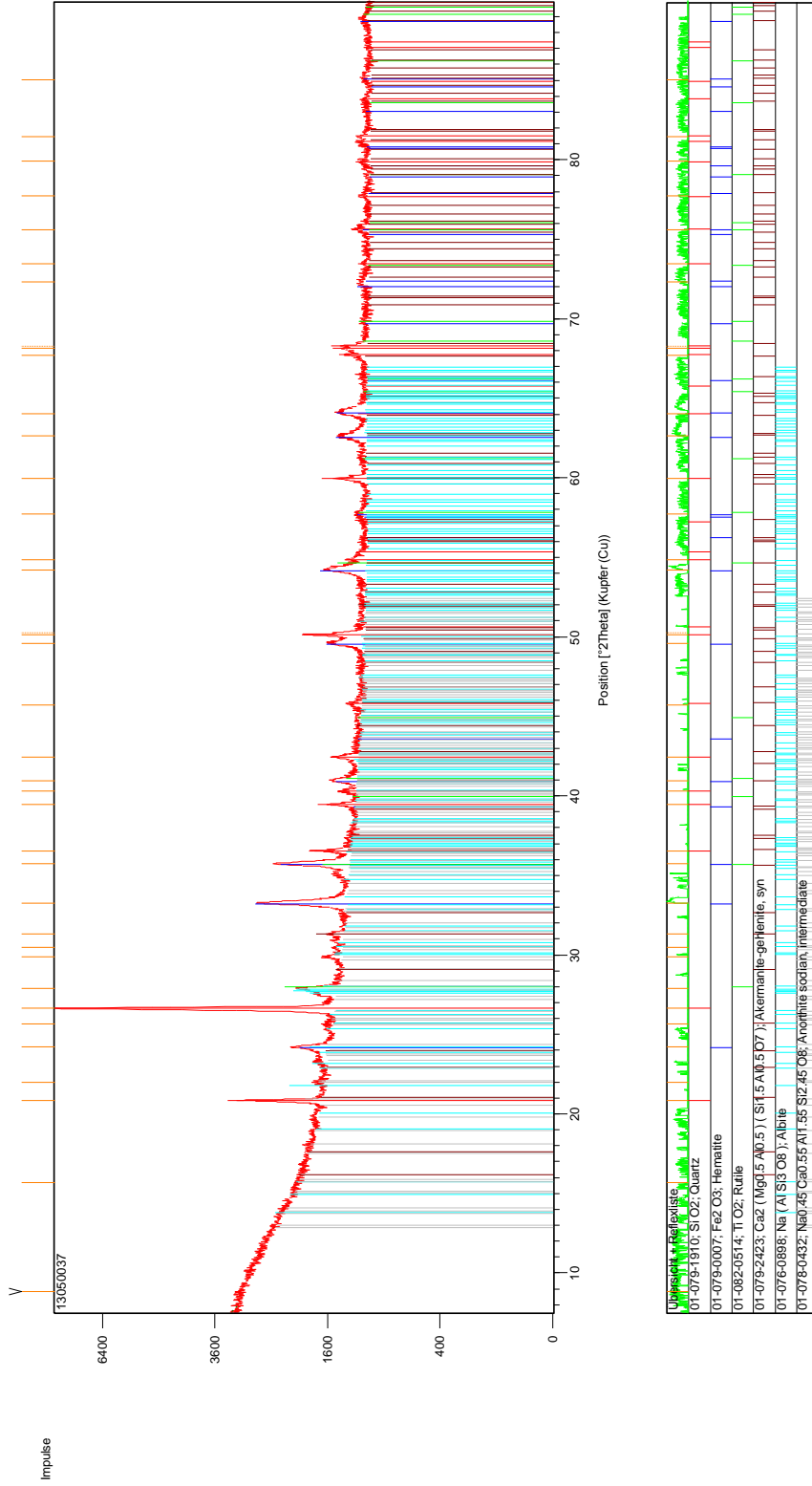


Рис. 2.44. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 750 °С, состоящего из недиспергированного красно-бурого суглинка и 10 % красного шлама

Схема прохождения химических реакций от температуры 610 до 750 °С



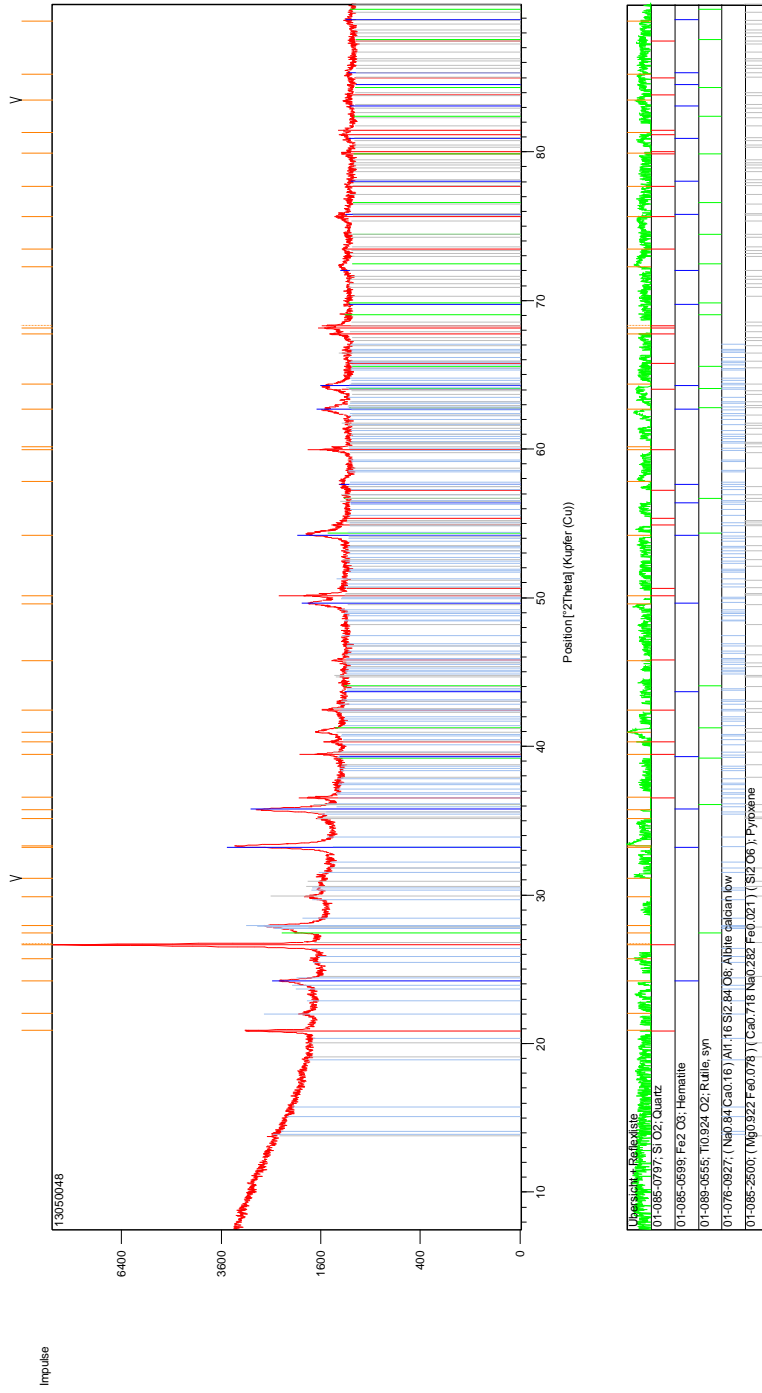
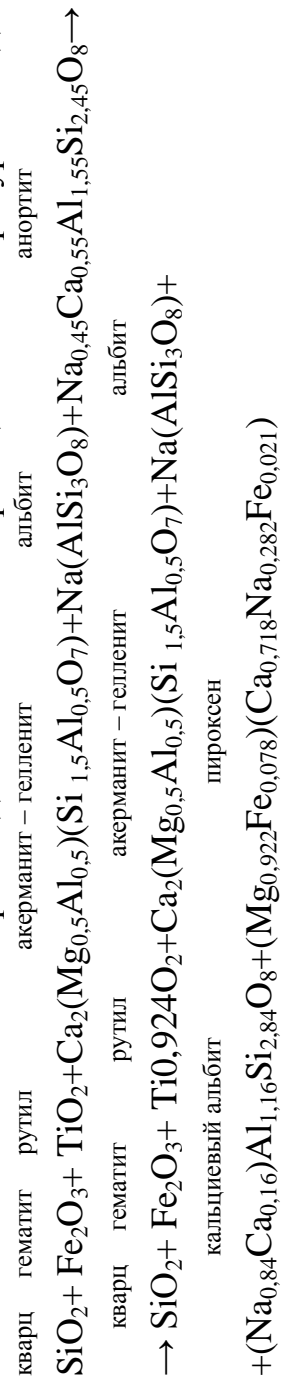


Рис.2.45. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 800 °С, состоящего из диспергированного в течение 0,5 ч красно-бурого суглинка и 10 % красного шлама

Схема прохождения химических реакций от температуры 750 до 800 °С



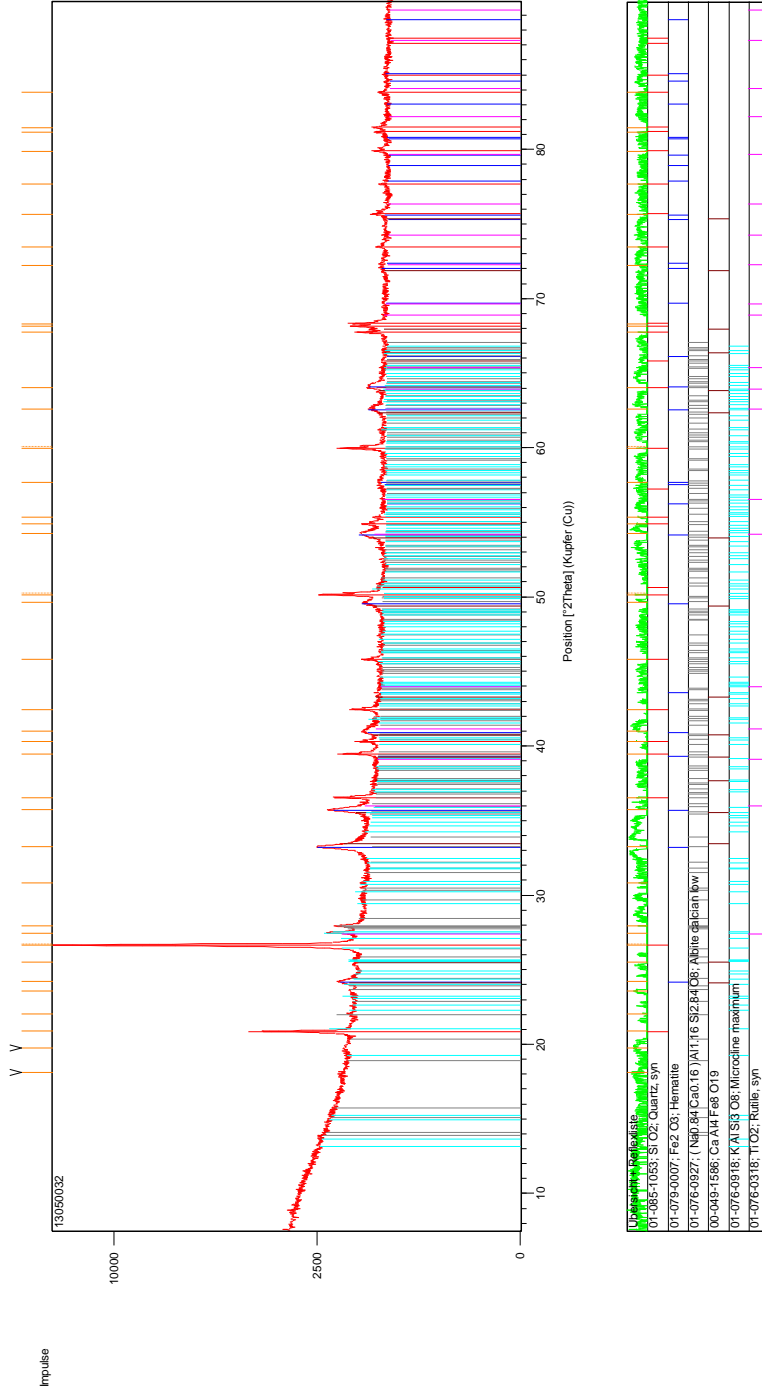
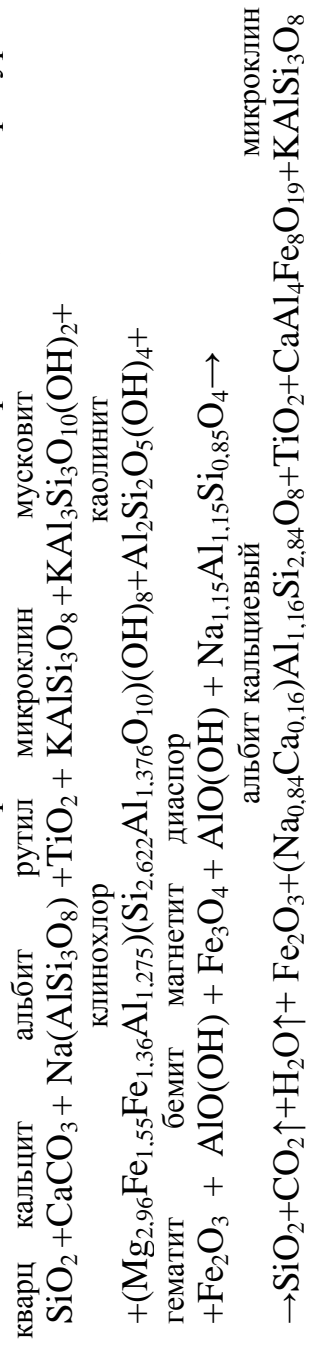


Рис. 2.46. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 690 °С, состоящего из недиспергированного лессовидного суглинка и 10 % красного шлама

Схема прохождения химических реакций до температуры 690 °С



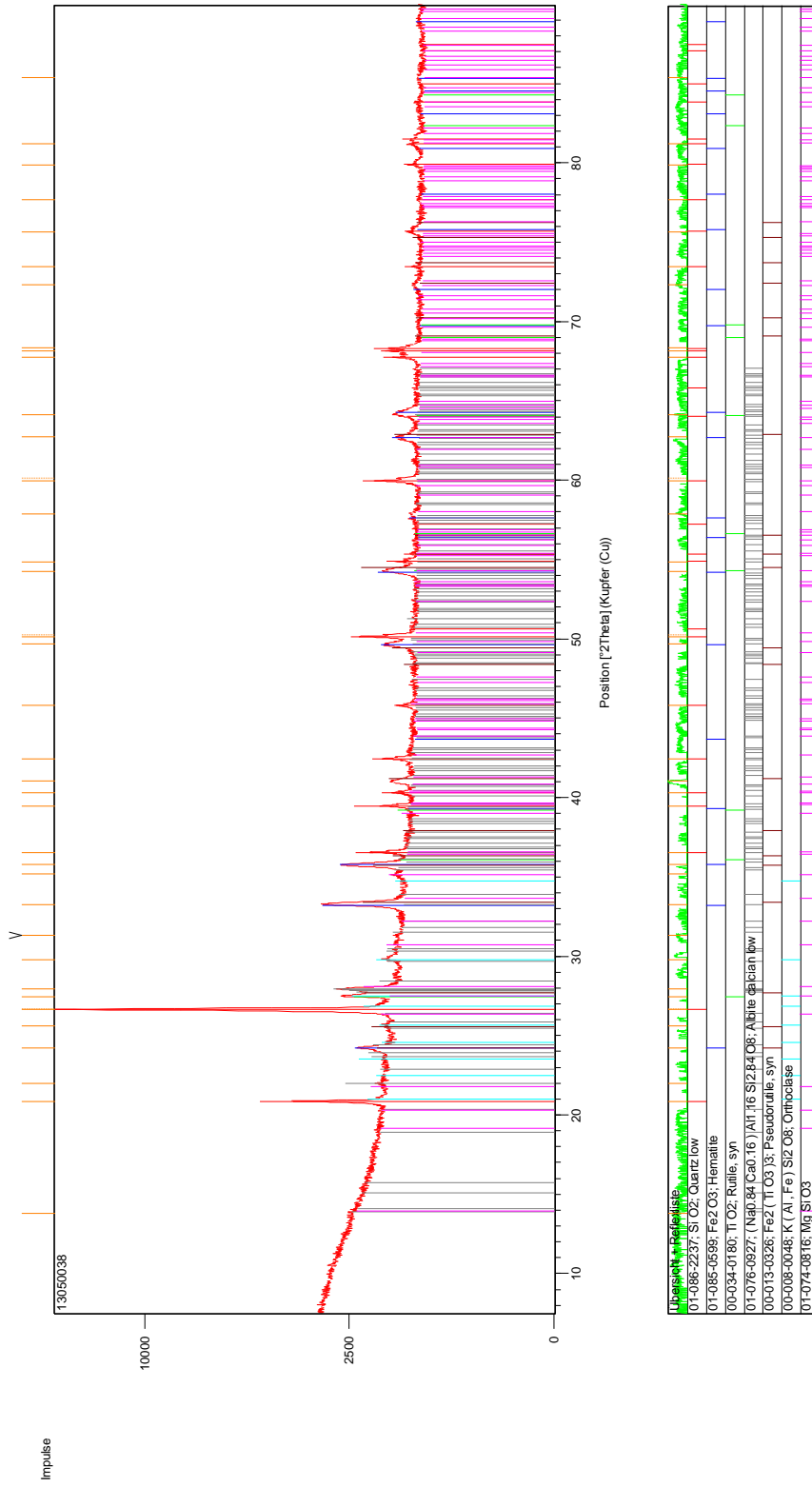


Рис. 2.47. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 800 °С, состоящего из недиспергированного лессовидного суглинка и 10 % красного шлама

Схема прохождения химических реакций от температуры 690 до 800 °С
 альбит кальциевый микроклин



альбит кальциевый



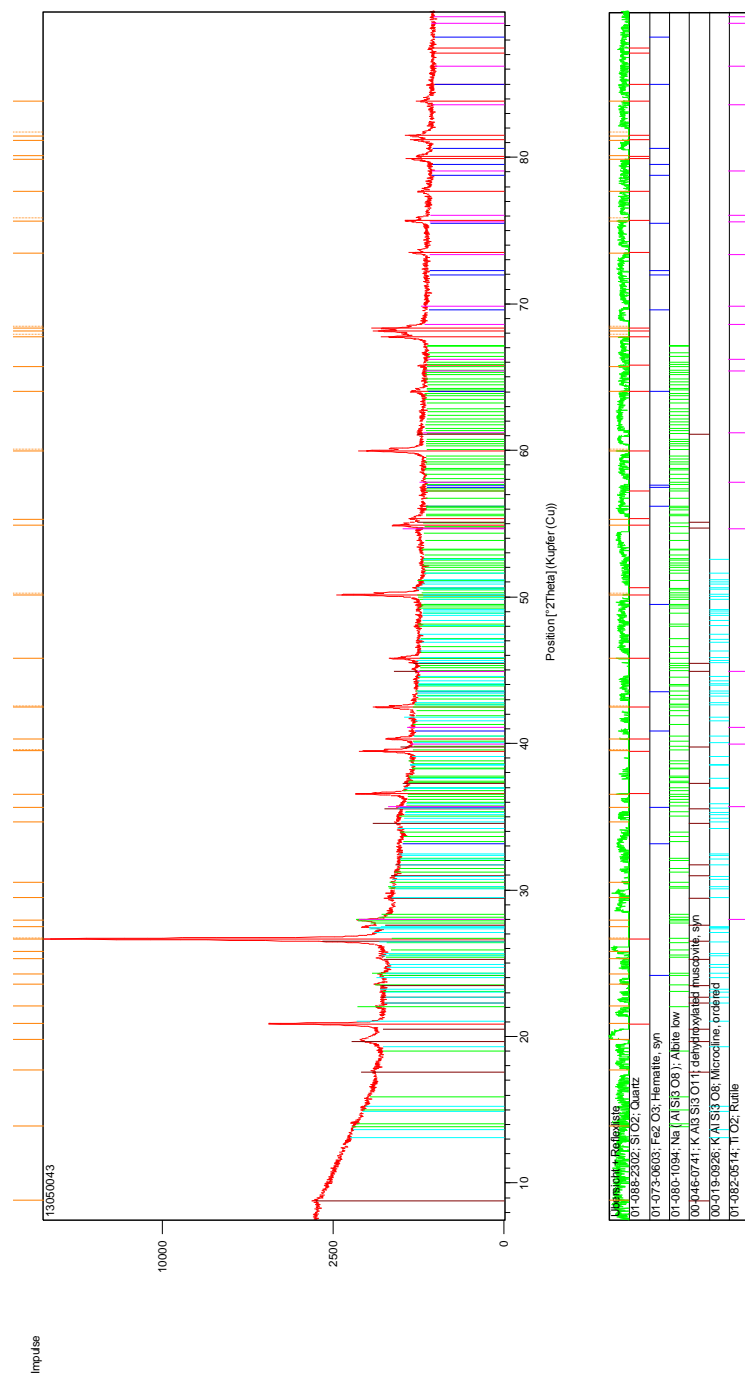
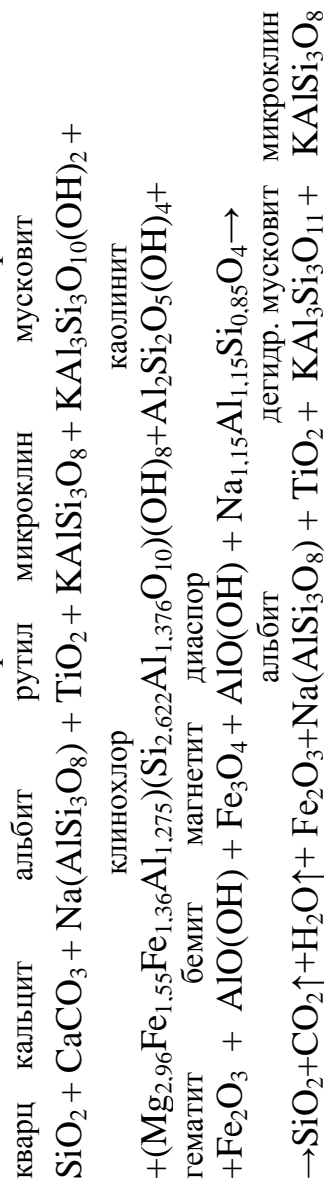


Рис. 2.48. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 690 °С, состоящего из диспергированного в течение 0,5 ч лессовидного суглинка и 10 % Na-Fe-содержащего красного шлама

Схема прохождения химических реакций до температуры 690 °С



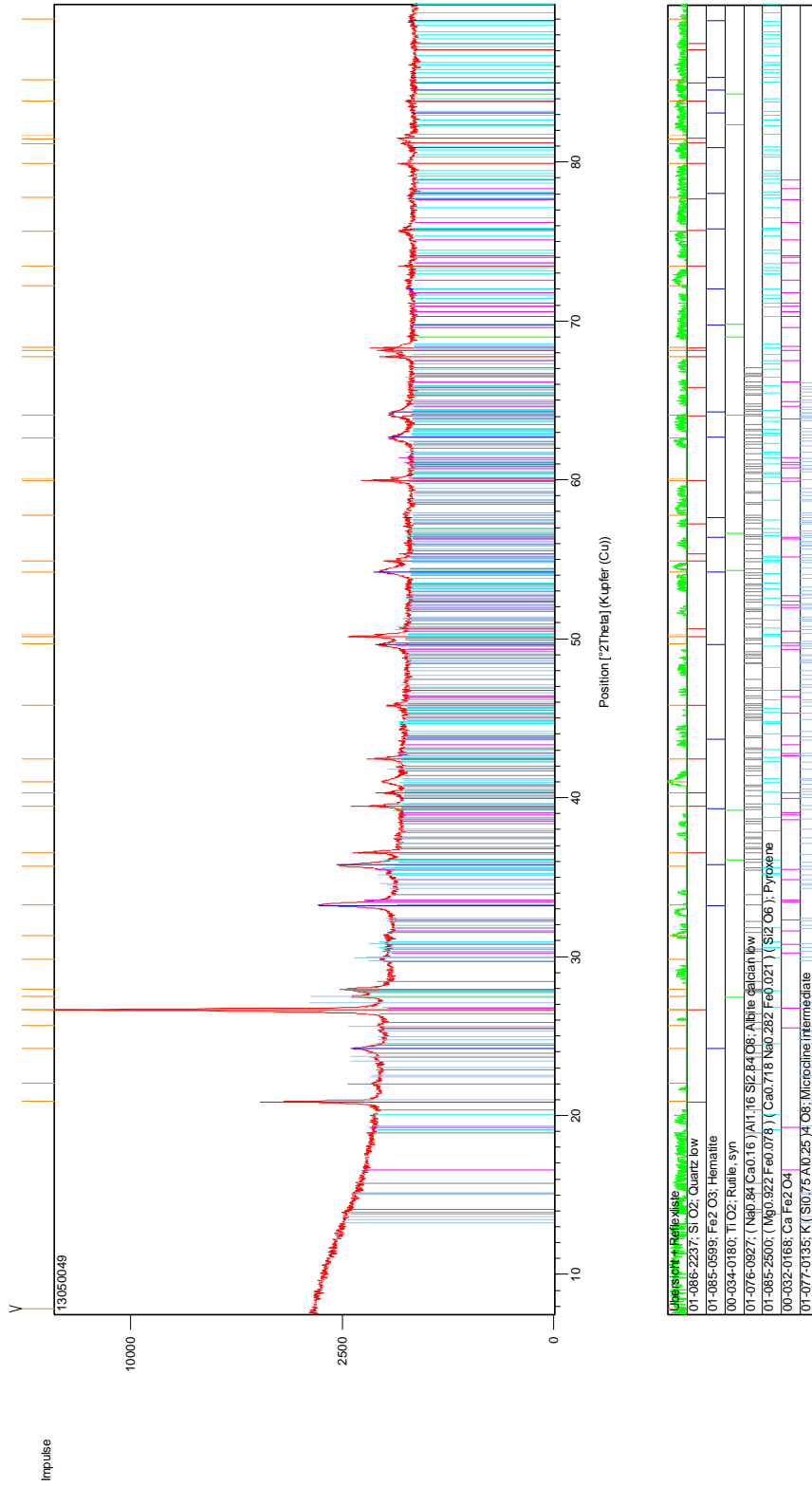
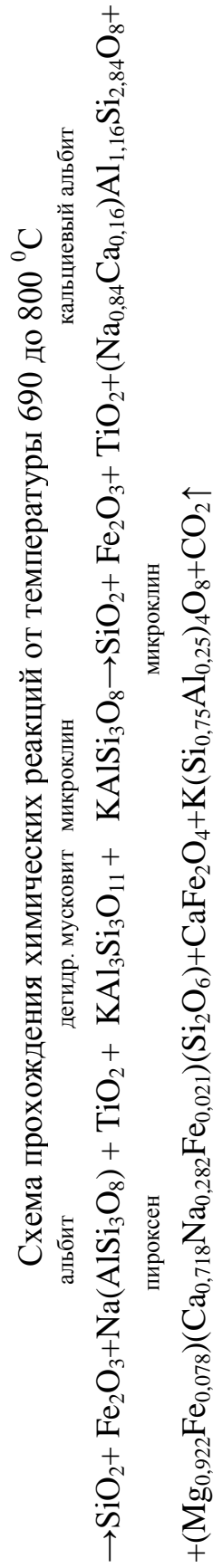


Рис. 2.49. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 800 °С, состоящего из лессовидного суглинка и 10 % красного шлама



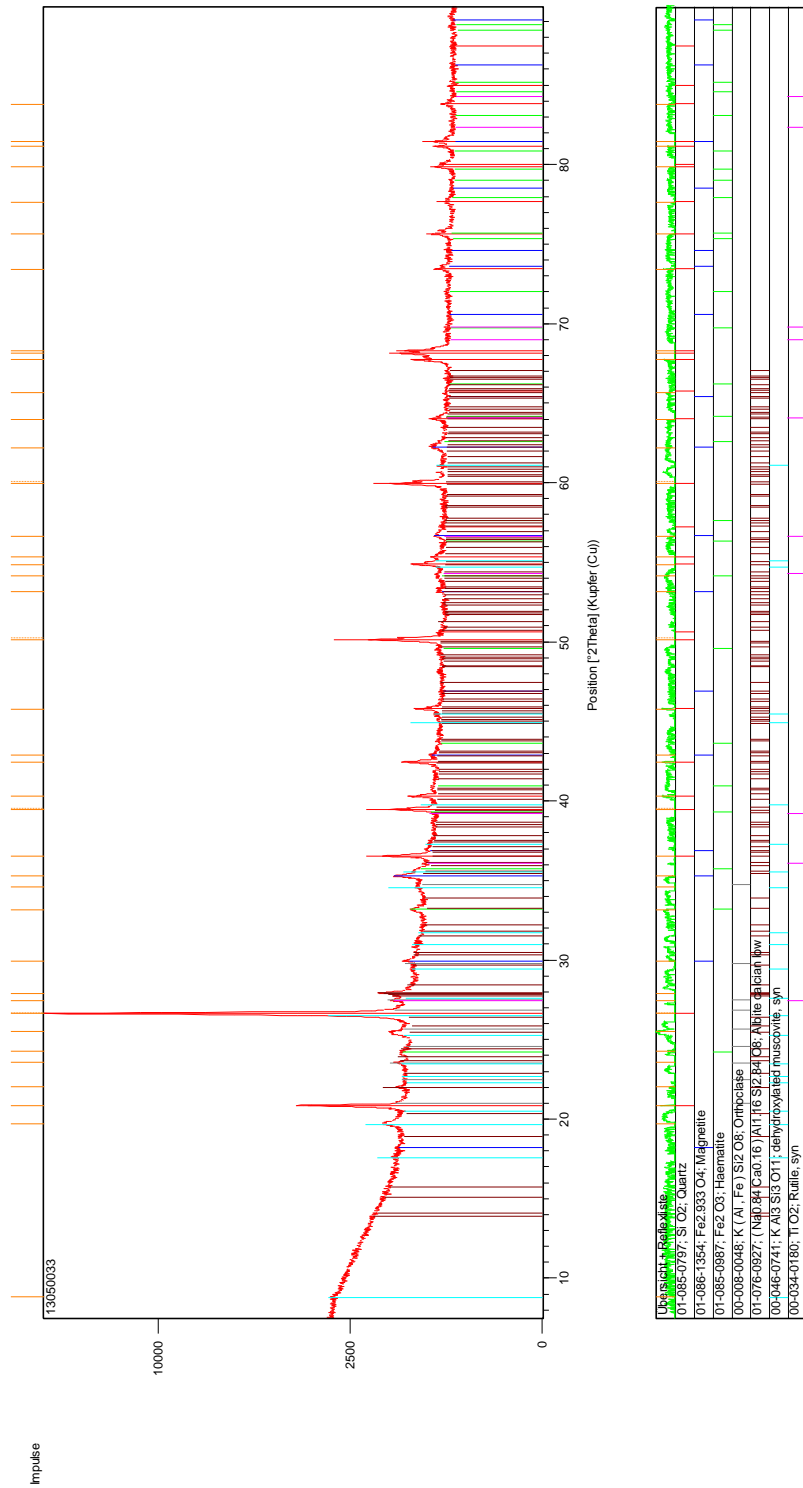
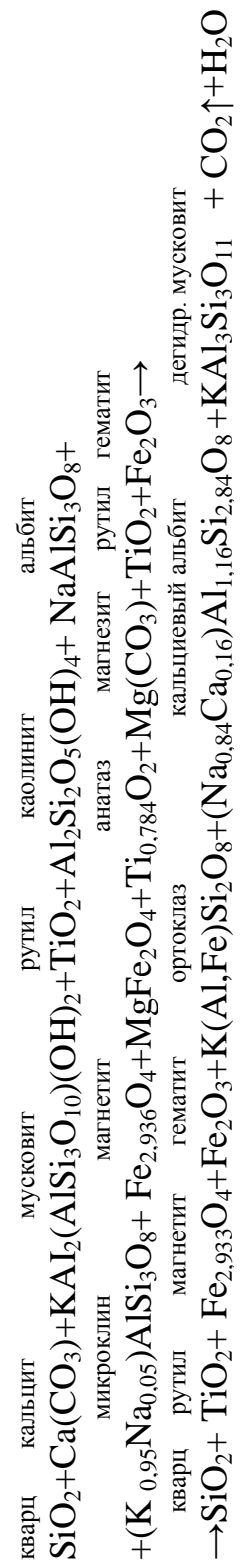


Рис. 2.50. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 630 °С, состоящего из недиспергированного красно-бурого суглинка и 5 % Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Схема прохождения химических реакций до температуры 630 °С



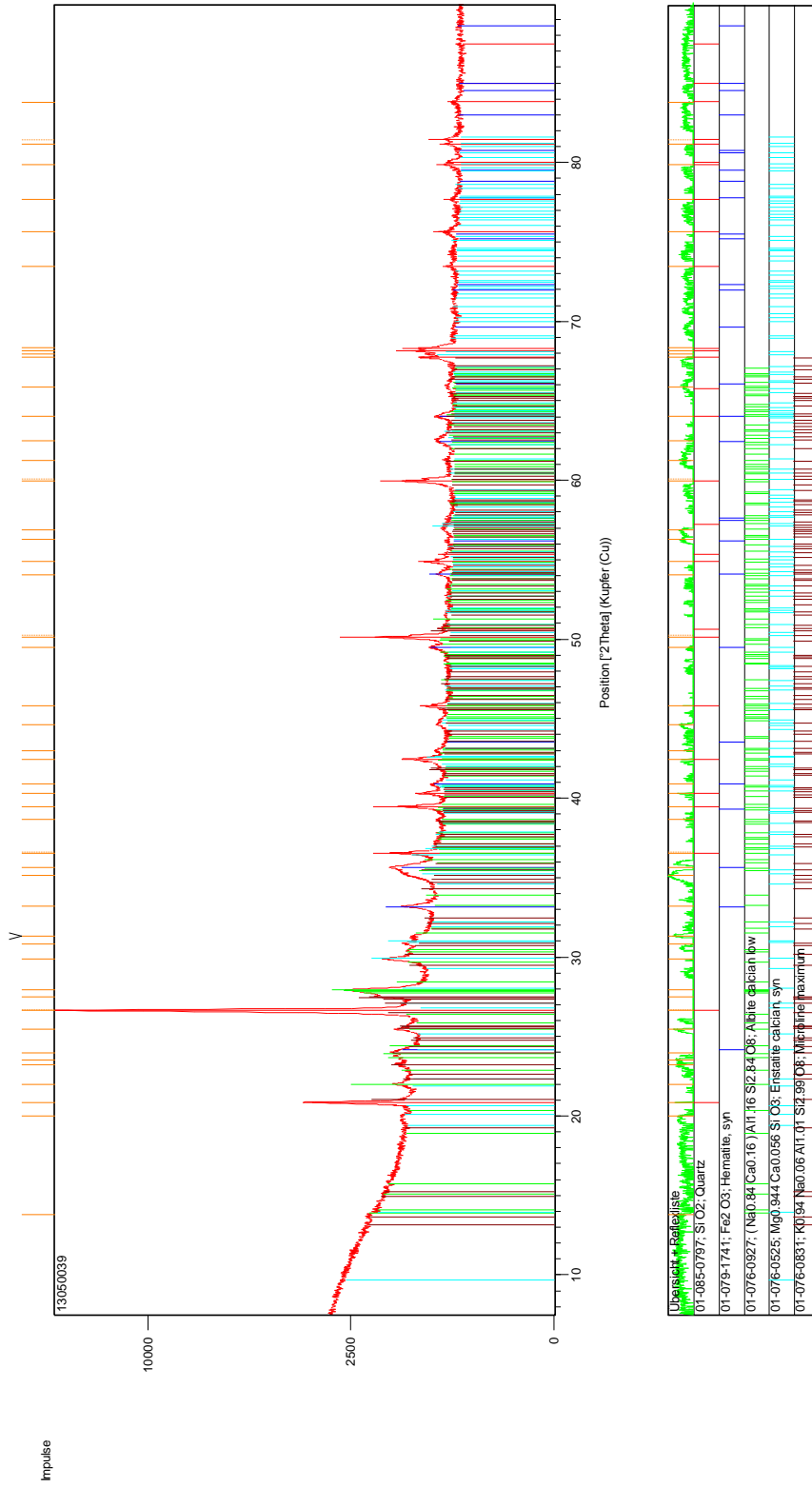


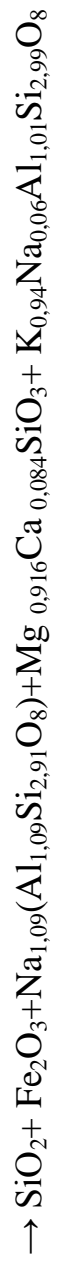
Рис. 2.51. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 750 °С, состоящего из недиспергированного красно-бурого суглинка и 5% Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Схема прохождения химических реакций от температуры 630 до 750 °С

кварц рутил гематит ортоклаз кальциевый альбит дегидратированный мусковит



кварц гематит альбит энстатит микроклин



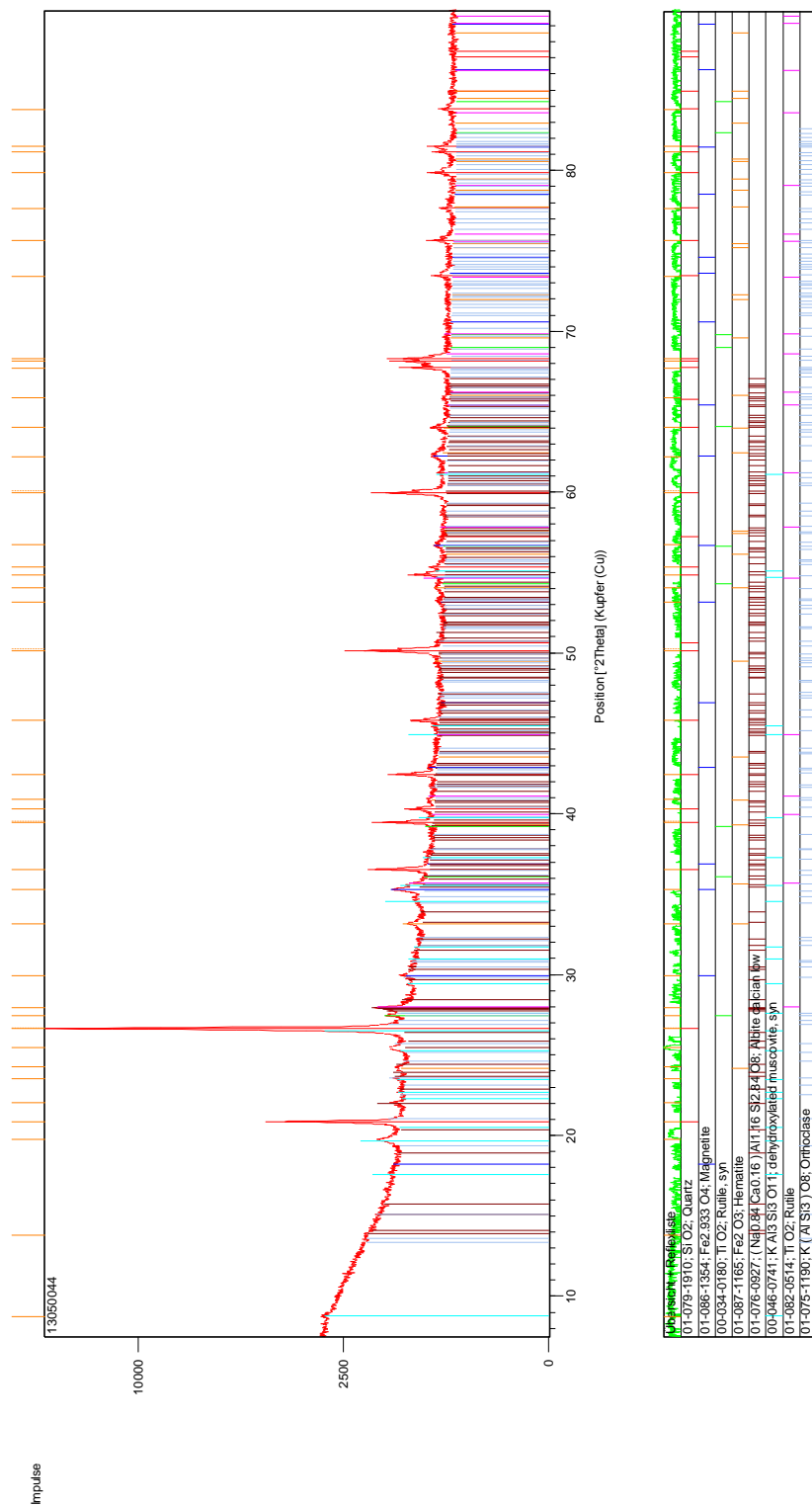
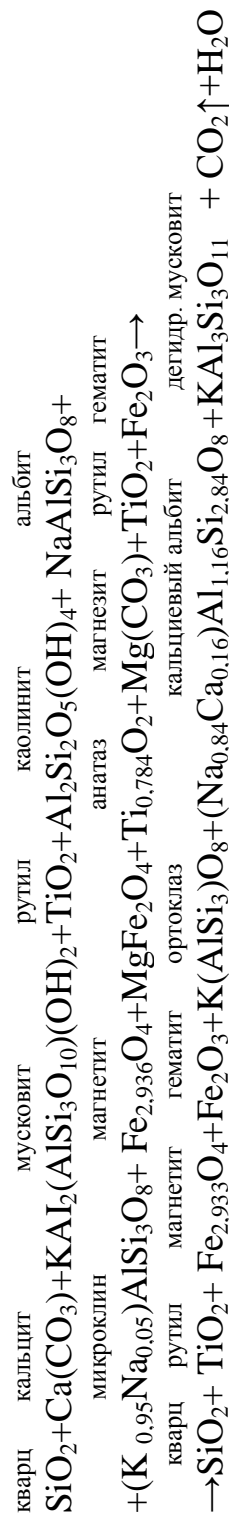


Рис. 2.52. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 630 °С, состоящего из диспергированного в течение 0,5 ч красно-бурого суглинка и 5 % Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Схема прохождения химических реакций до температуры 630 °С



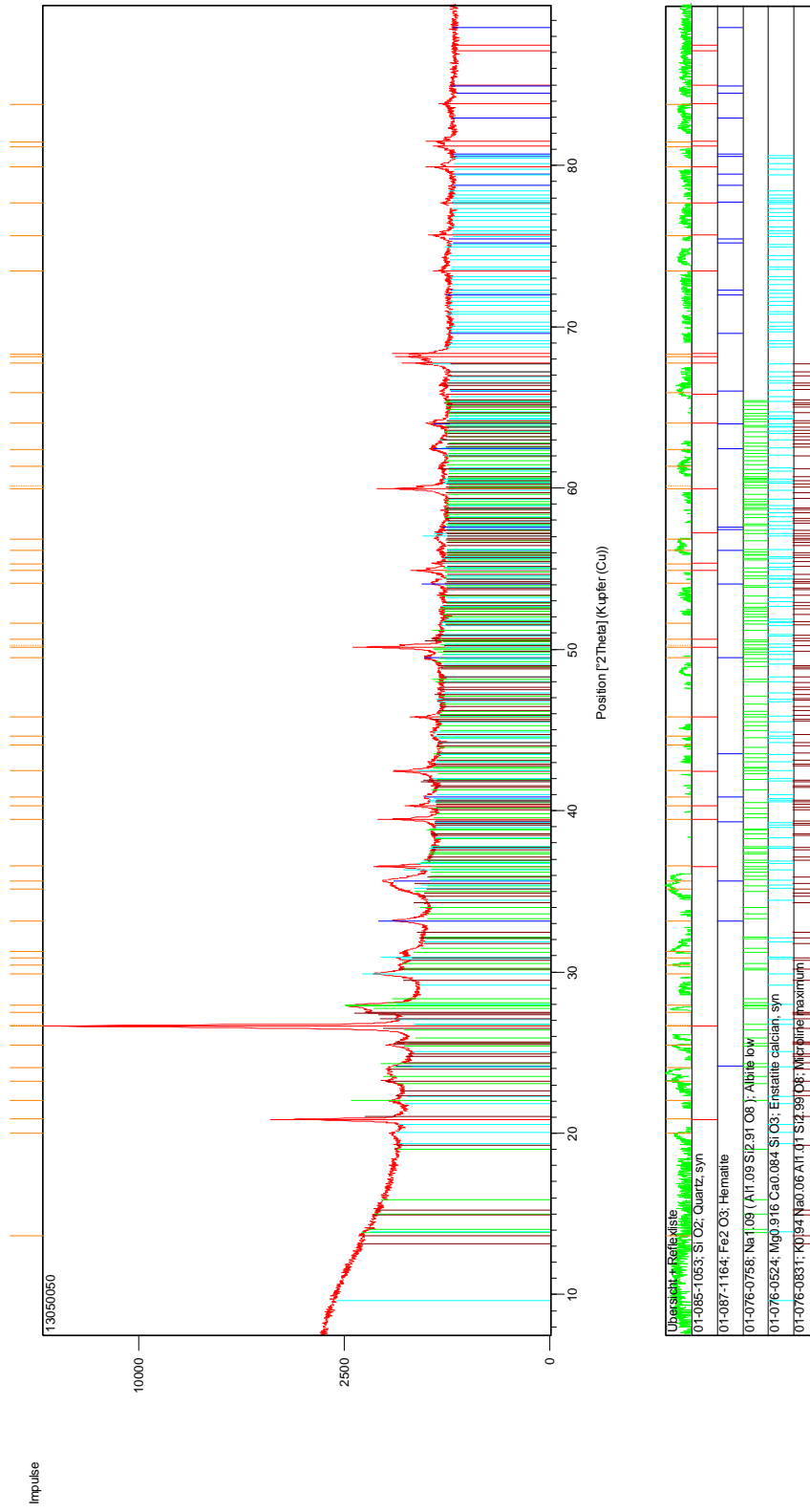
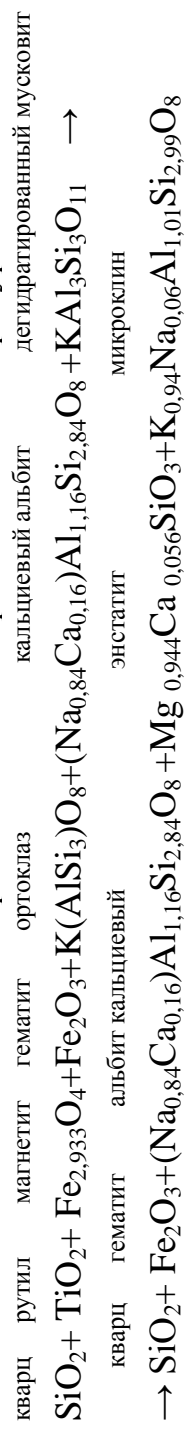


Рис. 2.53. Рентгеновская дифрактограмма образца, обожженного при 750 °С, состоящего из диспергированного в течение 0,5 ч красно-бурого суглинка и 5 % Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Схема прохождения хим. реакций от температуры 630 до 750 °С



Результаты исследований свидетельствуют о том, что частичное диспергирование глинистого вяжущего путем помола совместно с железосодержащим отходом при температурах выше 550°C приводит к более интенсивной усадке.

Диспергирование части глинистого вяжущего совместно с железосодержащим отходом приводит к снижению температуры твердофазовых реакций в контактных зонах и температуры появления жидкой фазы на $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$ по сравнению с образцами без диспергирования и к более интенсивному образованию расплава [174].

Как было показано выше, в процессе измельчения хорошо диспергируются зерна слюды и зерна монтмориллонита, каолинита, хуже диспергируются зерна кремнезема [174]. Диспергирование повышает суммарную активную поверхность и приводит к увеличению адсорбционной способности на глинистых и кремнеземистых коллоидных частичках большего количества катионов натрия, железа, кальция, магния. Это подтверждается микрофотографиями образцов представленными на рисунках 2.54, 2.57.

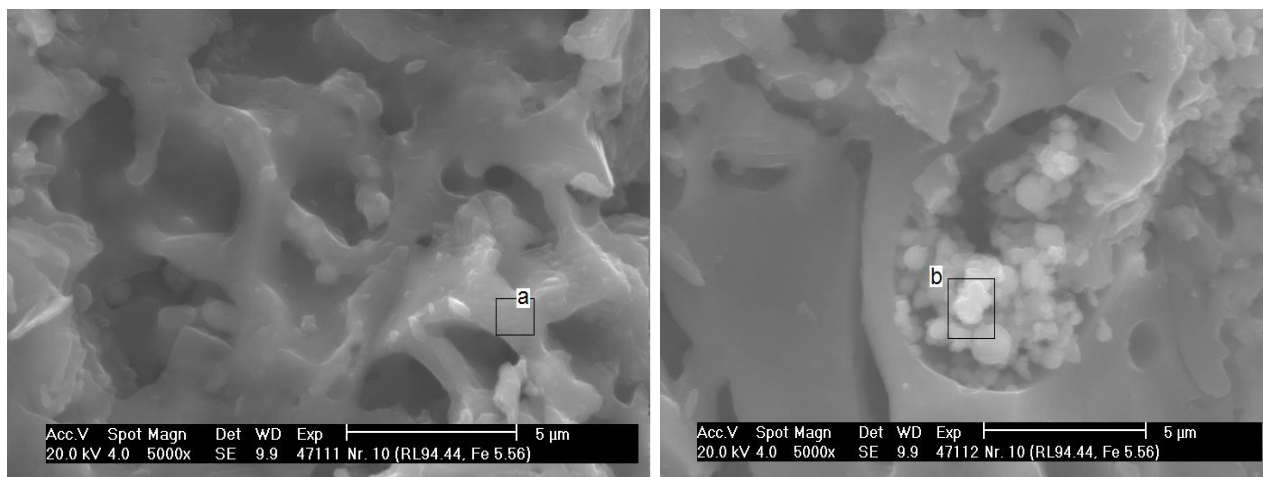
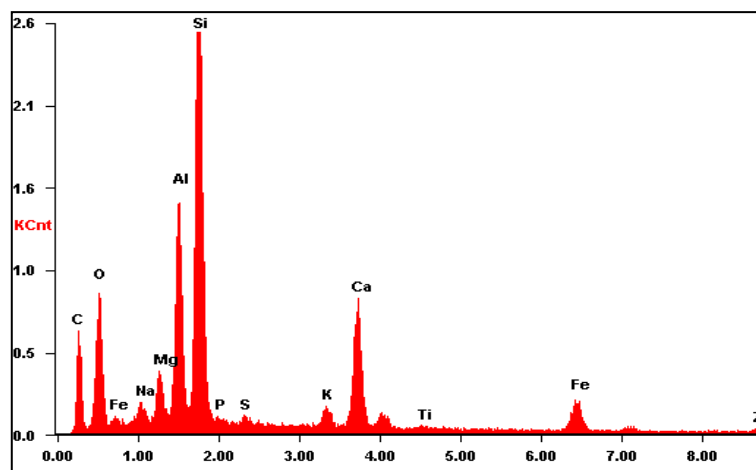
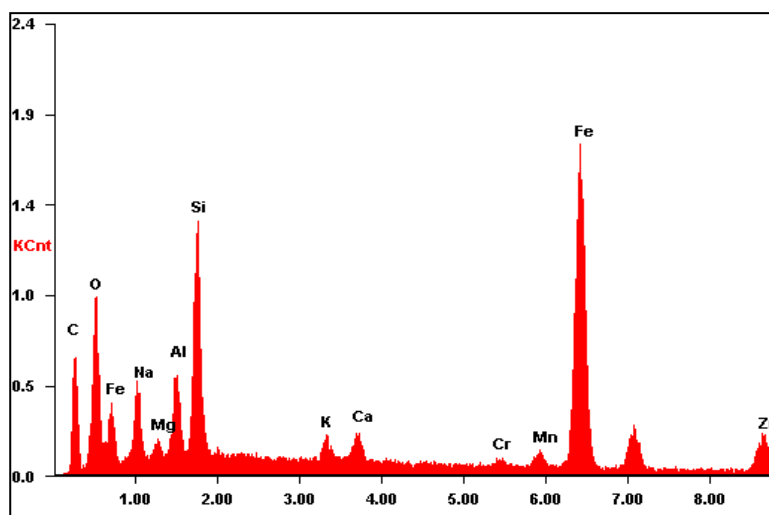


Рис. 2.54. Микрофотографии образца, обожженного при температуре 750°C , состоящего из суглинка, частично диспергированного в течение 0,5 ч совместно с Na-Fe-содержащим отходом



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>Mol %</i>
<i>Na₂O</i>	01.94	02.11
<i>MgO</i>	04.38	07.33
<i>Al₂O₃</i>	19.26	12.74
<i>SiO₂</i>	51.45	57.74
<i>P₂O₅</i>	00.60	00.28
<i>SO₃</i>	01.11	00.93
<i>K₂O</i>	01.38	00.99
<i>CaO</i>	11.56	13.90
<i>TiO₂</i>	00.30	00.25
<i>Fe₂O₃</i>	07.21	03.05
<i>ZnO</i>	00.80	00.66

Рис. 2.55. Химический анализ участка «а» образца на рис. 2.54, микрофотографии



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>Mol %</i>
<i>Na₂O</i>	07.37	11.07
<i>MgO</i>	01.86	04.28
<i>Al₂O₃</i>	07.71	07.04
<i>SiO₂</i>	19.96	30.93
<i>K₂O</i>	00.90	00.89
<i>CaO</i>	01.48	02.46
<i>Cr₂O₃</i>	00.67	00.41
<i>MnO</i>	01.68	02.20
<i>Fe₂O₃</i>	46.44	27.07
<i>ZnO</i>	11.92	13.63

Рис. 2.56. Химический анализ участка «b» образца на рис. 2.54, микрофотографии

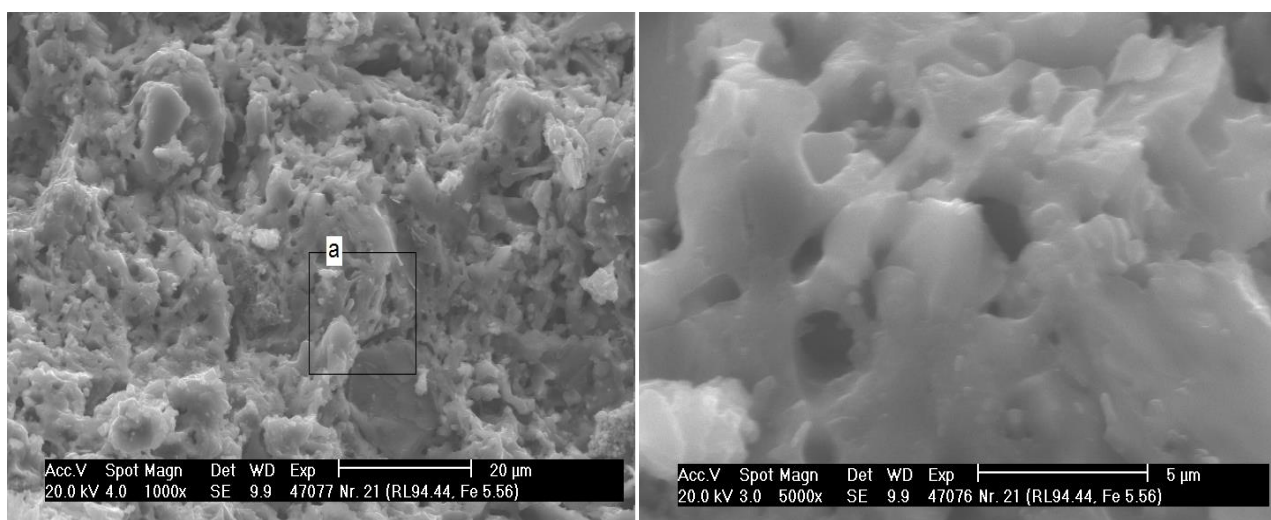
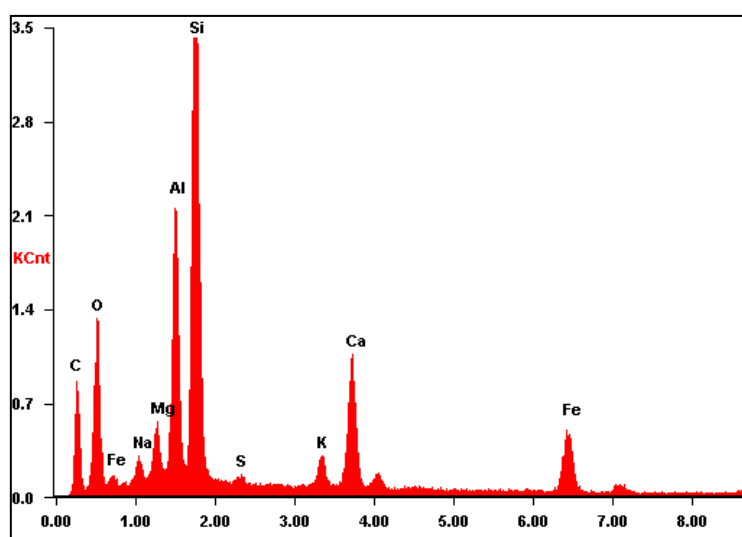


Рис. 2.57. Микрофотографии образца, обожженного при температуре 750 °С, состоящего из суглинка частично диспергированного в течение 2 ч совместно с Na-Fe-содержащим отходом



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>Mol %</i>
<i>Na₂O</i>	02.18	02.45
<i>MgO</i>	04.07	07.03
<i>Al₂O₃</i>	19.77	13.51
<i>SiO₂</i>	49.58	57.50
<i>SO₃</i>	00.99	00.86
<i>K₂O</i>	01.73	01.28
<i>CaO</i>	09.48	11.78
<i>Fe₂O₃</i>	11.58	05.05
<i>ZnO</i>	00.63	00.54

Рис. 2.58. Химический анализ участка «а» образца на рис. 2.57, микрофотографии

Нами были также проведены исследования керамических масс, в которых в качестве основного глинистого сырья использовались вторичные продукты обогащения ильменитовой руды Вольногорского горно-металлургического комбината. Данный вид сырья отличается высокой дисперсностью (содержание зерен размером менее 20 мкм составляет 41 %), поэтому не нуждается в диспергировании, содержит глинистые минералы –

каолинит и монтмориллонит (табл. 2.1). Содержание оксида алюминия достаточно высокое, в соответствии с полученными результатами на нагревательном микроскопе, температуре размягчения соответствует интервал 1099–1380 °С, температуре плавления – 1411 °С. Так как содержание оксида железа и щелочных оксидов невысокое, соответственно 2,90 и 0,44 %, а оксида алюминия высокое до 30,45 % (табл. 2.1), то в данное сырье лучше в качестве Na-Fe-содержащего компонента вводить отходы газоочистки. Проведенные эксперименты показали, что на данном сырье после обжига получаются образцы с высокими прочностными показателями, поэтому в сырьевые массы можно вводить ил с содержанием органики до 50 %.

Для определения влияния Na-Fe-содержащих компонентов на температуру начала формирования керамического черепка для данных керамических масс проводились dilatометрические исследования, результаты показаны на рисунках 2.59, 2.60.

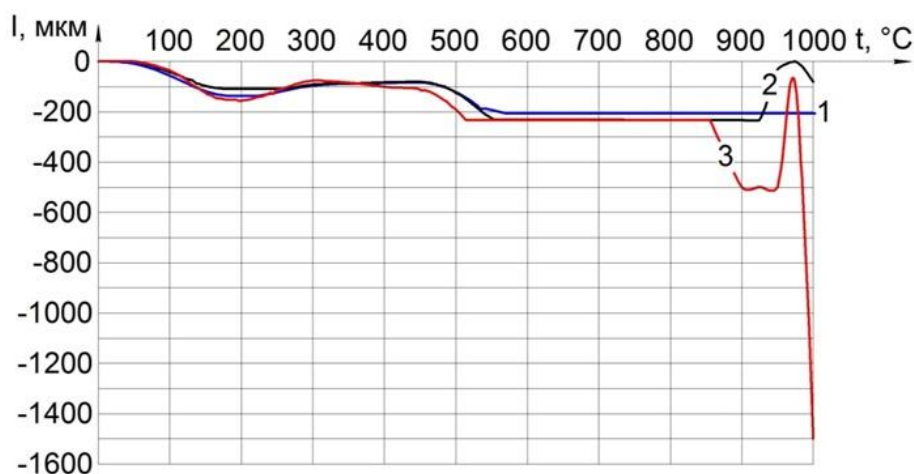


Рис. 2.59. Dilатометрические исследования керамических масс следующего состава, мас. %:

- 1 – отходы обогащения ильменитовой руды – 80, ил – 20;
 2 – отходы обогащения – 70, ил – 30; 3 – отходы обогащения – 60, ил – 40

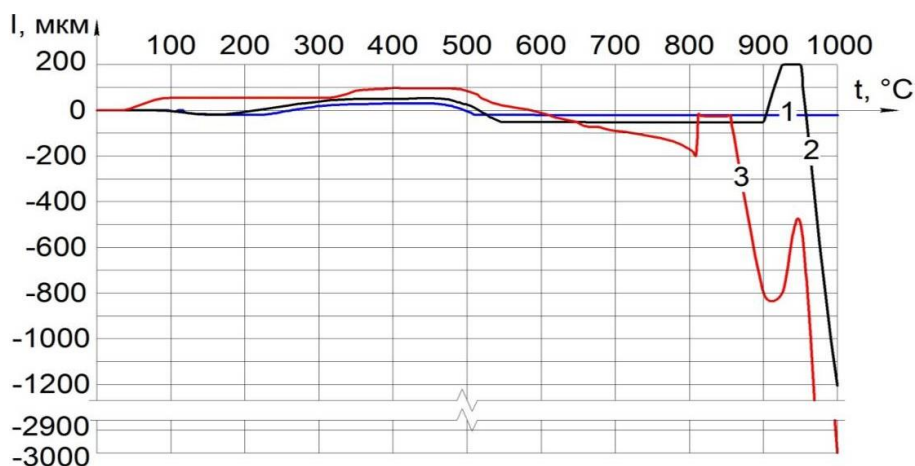


Рис. 2.60. Дилатометрические кривые нагрева керамических масс следующего состава мас. %: 1 – отходы обогащения ильменитовой руды – 75, ил – 20, Na-Fe-содержащие отходы газоочистки – 5;
 2 – отходы обогащения – 60, ил – 30, отходы газоочистки – 10;
 3 – отходы обогащения – 50, ил – 40, отходы газоочистки – 10

Результаты исследований показывают, что с увеличением содержания ила уменьшается расширение керамического образца. Это свидетельствует о том, что ил уменьшает внутренние напряжения за счет имеющихся в нем поверхностно-активных веществ.

Полученные дилатометрические кривые показывают, что температура начала интенсивной усадки снижается при введении ила и Na-Fe-содержащих отходов газоочистки. В процессе обжига в контактных зонах между коллоидными и микрочастицами материала, вследствие контактного плавления в интервале температур 780–850 °C образуется жидкая фаза в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [78, 79], которая, кристаллизуясь, сцепляет зерна сырца в монолит. Появление расплава при взаимодействии соединений натрия и железа с частицами кремнезема различного уровня, а также дегидратированными и глинистыми частицами обеспечивает интенсификацию процессов спекания. Наибольшее снижение температуры интенсификации усадки достигается при соотношении компонентов, мас. %: отходы обогащения – 50, ил – 40, отходы газоочистки – 10 (рис. 2.60, кривая 3), при этом предел прочности при сжатии данных образцов, высушенных

при температуре 105 °С составляет 50 кгс/см² [196], что предопределяет эффективное использование такого вида сырья для получения низкообжиговой стеновой керамики.

Результаты рентгеновских исследований керамических образцов данного состава, полученных при температурах 100, 850 и 870 °С, представлены на рисунках 2.61–2.63 [197]. В образцах после сушки при 100 °С установлено присутствие следующих минералов: кальцит CaCO_3 – 1,4 %; гидротальцит $(\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ – 5,1 %; кварц SiO_2 – 32,7 %; магнетит $\text{Fe}_{2,936}\text{O}_4$ – 8,4 %; рутил TiO_2 – 2,7 %; каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 17,2 %; $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ – 30,6 %; MgFe_2O_4 – 1,9 % (рис. 2.61) [197].

В материале такого же состава, обожженном при 870 °С, идентифицировано наличие следующих минералов: мональбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – 34,6 %; альбит кальциевый $(\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$ – 4,3 %; анатаз TiO_2 – 1,5 %; геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ – 7,6 %; рутил $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$ – 1,7 %; гематит Fe_2O_3 – 8,7 %; кварц SiO_2 – 41,5 % (рис.2.63) [197].

Исследование микроструктуры полученного керамического материала отражено на рисунке 2.64. Микроструктура материала представлена в основном частицами размером 5–20 мкм, между которыми находятся более мелкие частицы – 0,5–2 мкм. Материал также пронизан порами различной конфигурации от 0,2 до 2 мкм, которые являются результатом выгорания органических соединений, содержащихся в иле [197, 198].

Частицы размером 0,5–2 мкм связаны между собой дискретными контактами, которые объединяют все частицы в монолит [197, 198].

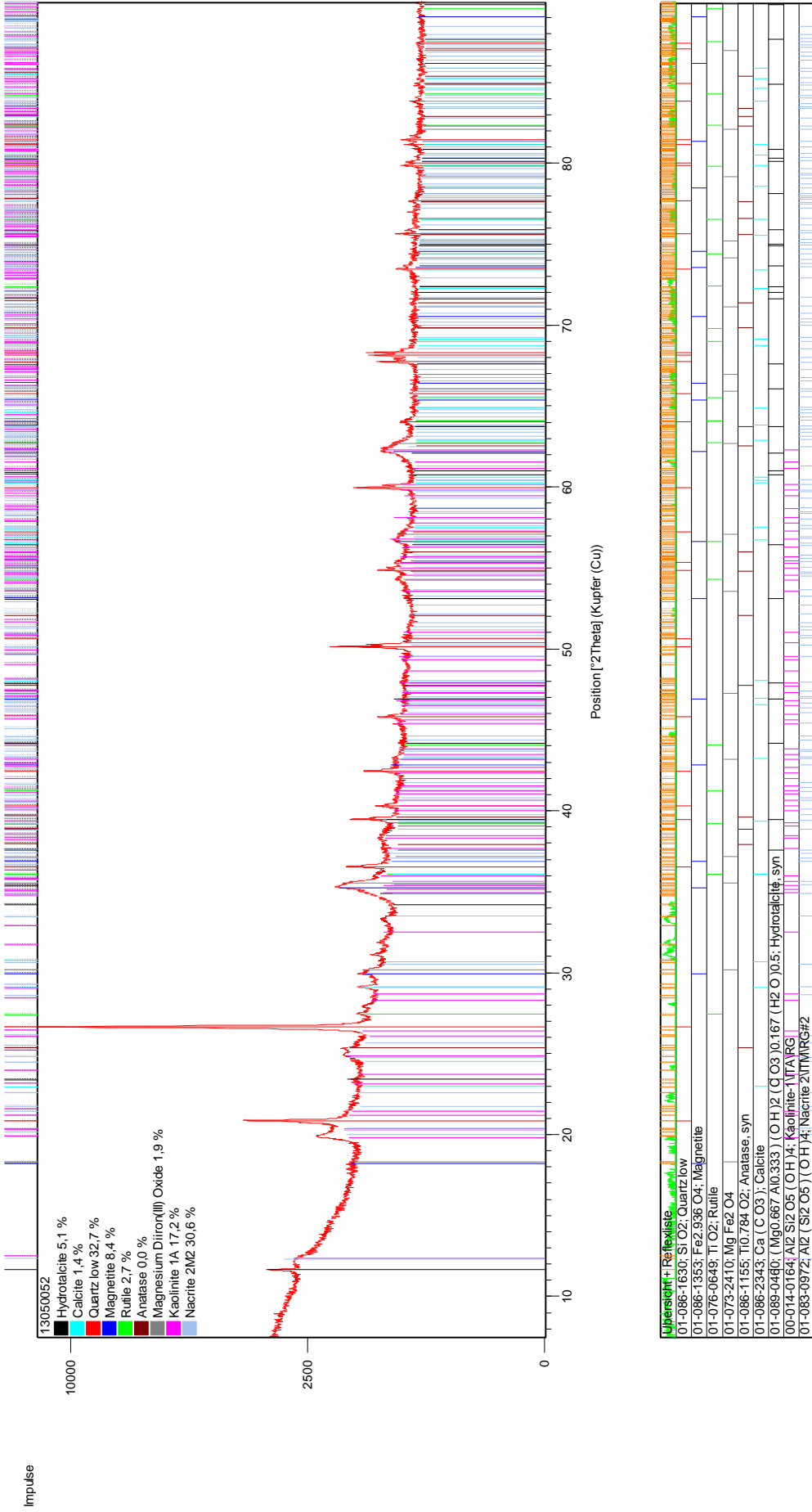


Рис. 2.61. Дифрактограмма керамического материала, полученного при температуре 105 °С, состоящего из отходов обогащения ильменитовой руды, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

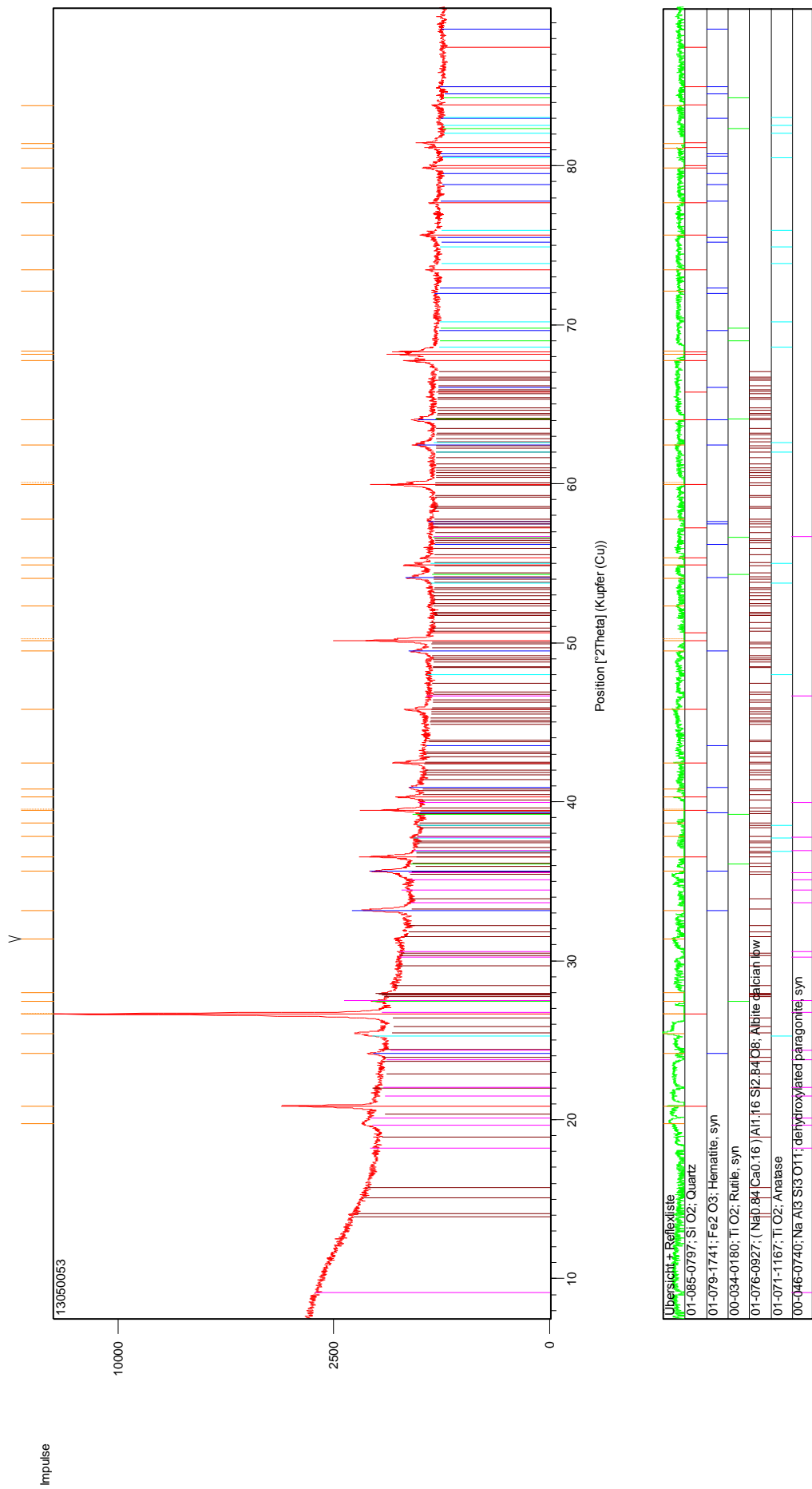


Рис. 2.62. Дифрактограмма керамического материала, полученного при температуре 850 °С, состоящего из отходов обогащения ильменитовой руды, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

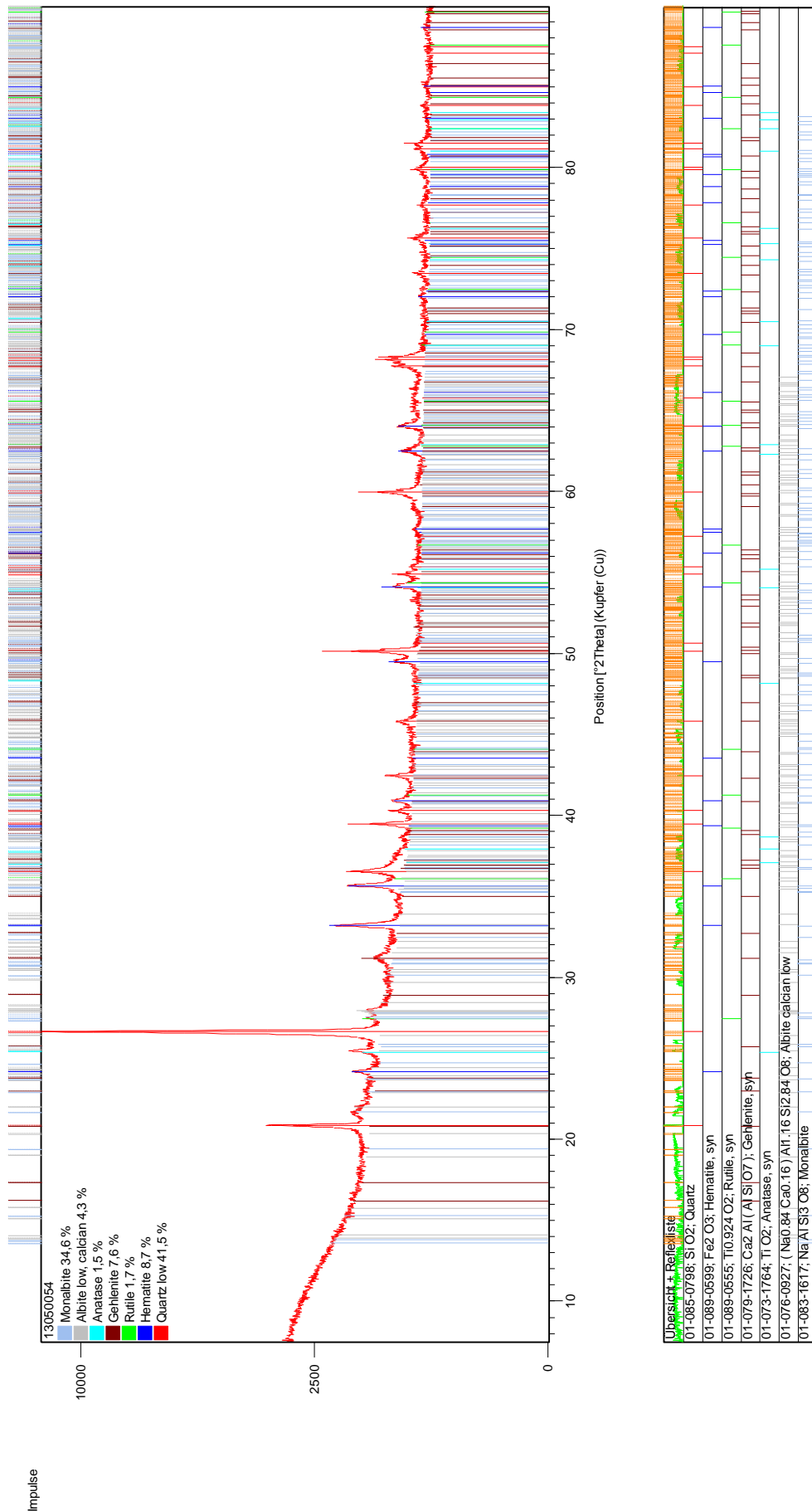


Рис. 2.63. Дифрактограмма керамического материала, полученного при температуре 870 °C, состоящего из отходов обогащения ильменитовой руды, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

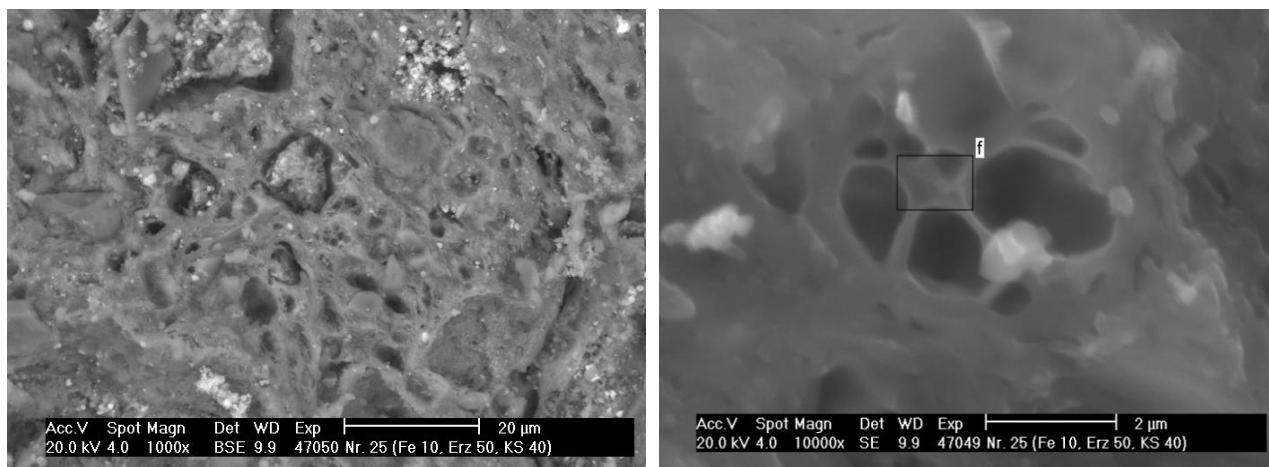
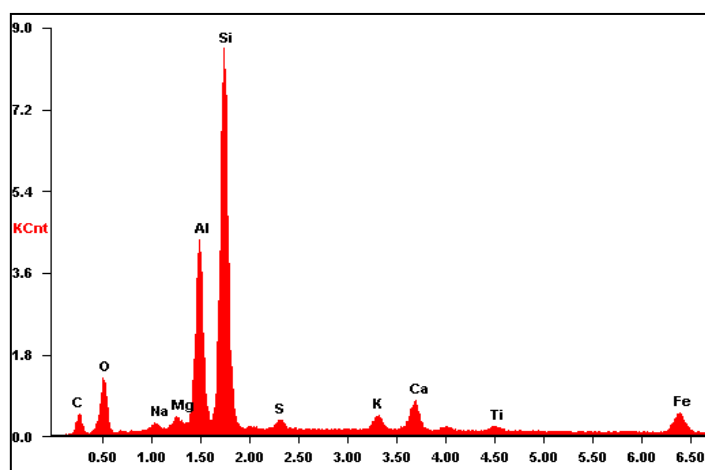


Рис. 2.64. Микроструктура керамического материала, обожжённого при температуре 850°C, состоящего из отходов обогащения ильменитовой руды, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>Mol %</i>
<i>Na₂O</i>	01.20	01.36
<i>MgO</i>	01.27	02.21
<i>Al₂O₃</i>	23.95	16.52
<i>SiO₂</i>	57.88	67.75
<i>SO₃</i>	02.19	01.92
<i>K₂O</i>	01.68	01.25
<i>CaO</i>	04.08	05.11
<i>TiO₂</i>	01.04	00.91
<i>Fe₂O₃</i>	06.71	02.96

Рис. 2.65. Химический состав участка «f» образца на рис. 2.64, микрофотографии

2.4 Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику спекания керамических масс

Для выявления влияния поверхностно-активных веществ, находящихся в иле, на процессы обжига проводились термографические исследования керамических масс как на основе суглинка, так и на основе отходов углеобогащения. Результаты представлены на рисунке 2.66 [107, 199].

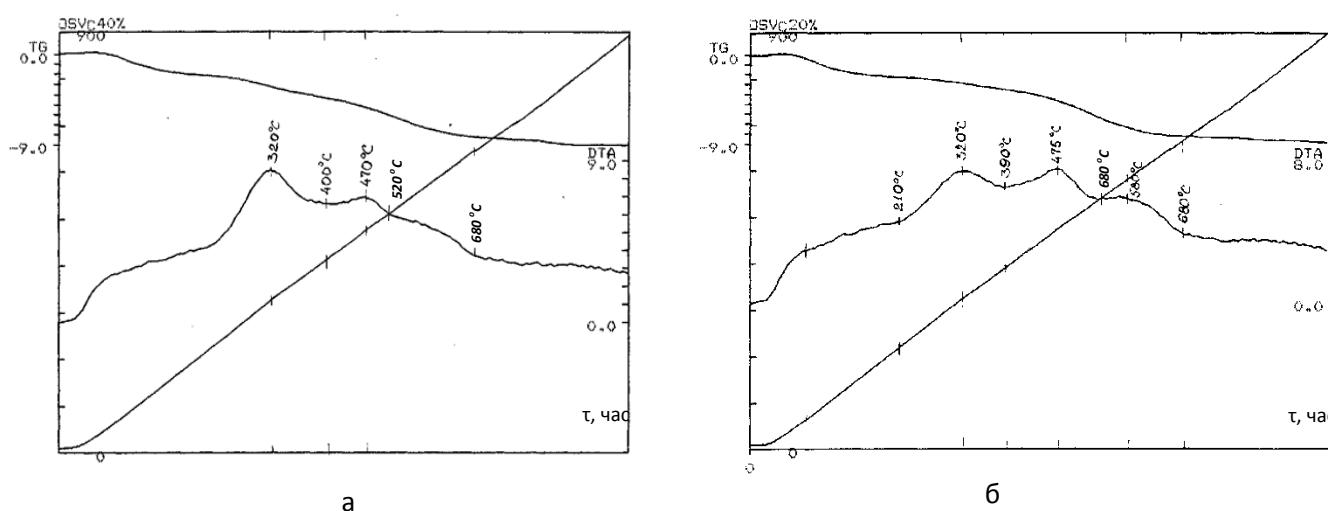
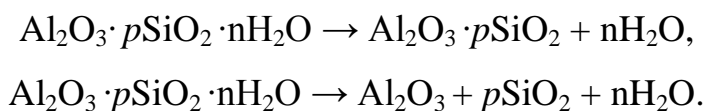


Рис. 2.66. Термограммы сырьевой смеси, включающей мас. %:

а – суглинок – 70; ил – 30, б – отходы углеобогащения – 70; ил – 30

В интервале температур 500–700 °С происходит дегидратация глинистых минералов, определенная по незначительным эндозффектам при 520 °С и 680 °С на кривых ДТА сырьевых смесей (рис. 2.67, 2.68) [107, 199].

В процессе дегидратации глинистые минералы разлагаются с выделением гидратной воды по следующим схемам:



В интервале температур 400–700 °С происходит выгорание органической части ила, в том числе наиболее характерных летучих комплексов и соединений металлов приведенных ранее в разделе 2.1.

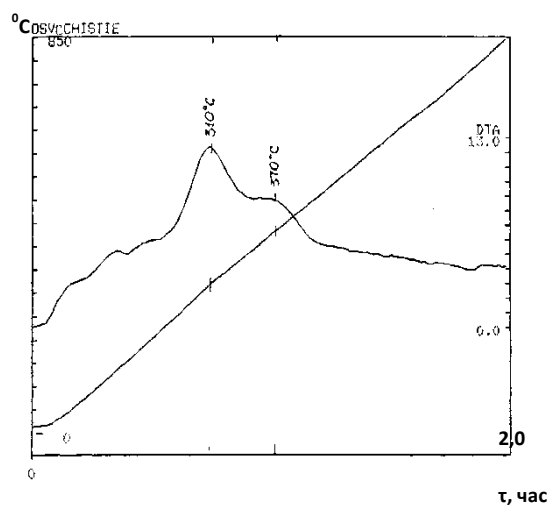


Рис. 2.67. Термограммы образцов ила

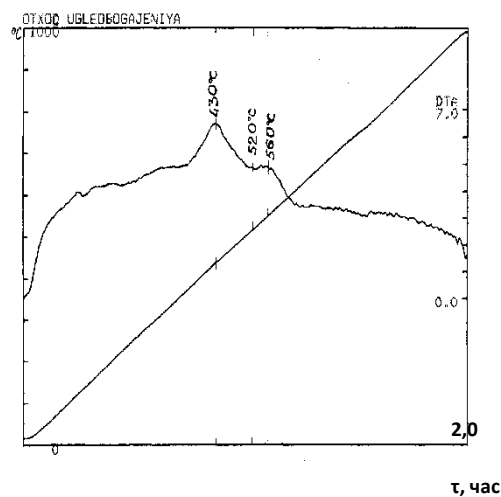
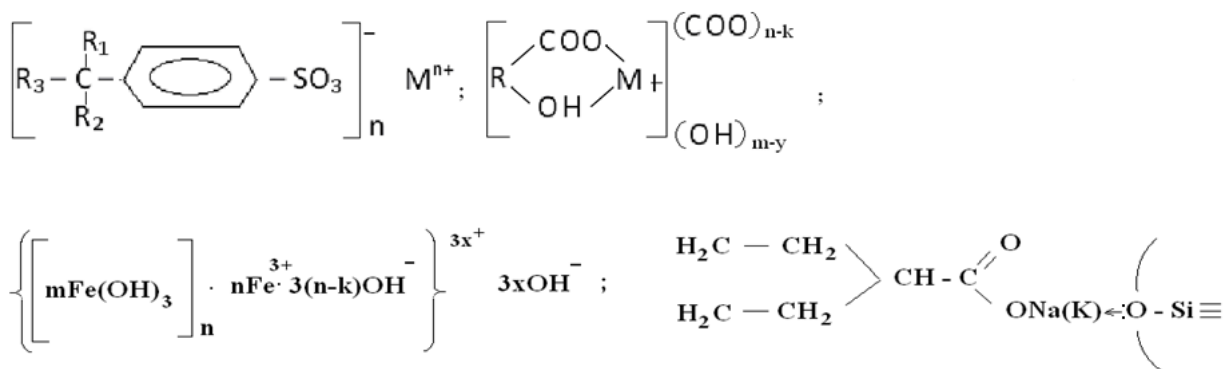


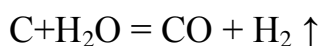
Рис. 2.68. Термограммы отходов углеобогащения



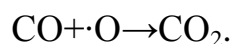
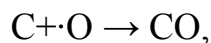
После выгорания органической части, приведенных летучих комплексов образуются высокодисперсные локальные неорганические соединения типов $M^{n+}\text{SO}_4^{2-}$, $M^{n+}\text{CO}_3^-$, $M^{n+}\text{O}^-$, адсорбирующиеся на поверхности частиц кварца или дегидратированных глинистых частиц. M^{n+} - в приведенных соединениях представлены Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , как присутствующими в иле в большом количестве, и в значительно меньшем количестве цинком, хромом, никелем, кадмием [107, 197].

На процессы, протекающие при обжиге, большое влияние оказывает газовая среда в печи, которая может быть окислительной, нейтральной или восстановительной. В интервале температур 400–700 °С для интенсивного выгорания органических веществ, присутствующих в сырьевых смесях, содержание кислорода составляет 8–11 % [200].

При температурах выше 500 °С, выделяющаяся при дегидратации глинистых минералов вода способствует окислению углерода, образующегося после выгорания органической части ила и отходов углеобогащения по реакции:



Кроме того, с повышением температуры углерод окисляется кислородом, присутствующим в газовой среде, по схемам:



В результате реализации приведенных схем восстановительная среда при обжиге материала с повышением температуры увеличивается.

В восстановительной среде высокодисперсные локально адсорбированные на поверхности частиц кварца и дегидратированных глинистых частицах $\text{M}^{n+}\text{SO}_4^{2-}$, $\text{M}^{n+}\text{CO}_3^-$, M^{n+}O^- восстанавливаются до сернистых соединений или оксидов низшей валентности [199].

В результате восстановления вышеприведенных высокодисперсных локально адсорбированных соединений на поверхности частиц кварца и дегидратированных глинистых частицах образуются высокодисперсные локальные флюсы, температура плавления которых на поверхности ниже, чем в объеме [199].

В результате этого в изделиях из сырьевых смесей, содержащих ил, на поверхностях частиц кварца и дегидратированных глинистых частицах, появляются локальные островки расплава, выполняющего роль флюсов. Эти локальные островки расплава растворяют поверхности частиц кварца и дегидратированных глинистых частиц и взаимодействуют с ними при более

низких температурах, чем это происходит в изделиях из суглинка или отходов углеобогащения [107, 199]. При взаимодействии в жидких фазах флюсов с минеральными частицами, находящимися в поверхностных слоях, образуются новые соединения, в том числе и с тяжелыми металлами, которые, благодаря своей энергии поверхностного натяжения, сближая, уплотняя и объединяя частицы, формируют керамический черепок. На процесс формирования керамического черепка влияют химический и гранулометрический составы сырья, соотношения компонентов в массе, а также температурно-газовый режим. Температурный режим должен быть таким, чтобы реакции дегидратации, окисления и восстановления отдельных компонентов сырья не налагались бы на реакции образования легкоплавких эвтектик [199].

Исходя из предварительных исследований, содержание ила во всех сырьевых смесях составляло 30 % [107].

При нагреве образцов из приведенных сырьевых смесей до 200 °С выделяется незначительное количество гигроскопической воды, которое на термограммах должно характеризоваться небольшим эндоэффектом. Однако выделение тепловой энергии в результате конденсационных процессов, протекающих между частицами в сырьевых смесях в интервале температур 50–210 °С в большем количестве, чем затрачиваемая энергия на испарение гигроскопической воды, перекрывает вышеприведенный эндоэффект экзоэффектом (рис. 2.66) [199].

При нагреве сырьевых смесей в интервале температур 210–680 °С происходят процессы окисления органических и неорганических соединений сырьевых смесей, характеризующиеся широким экзоэффектом в этом интервале температур. При этом на общий широкий экзоэффект накладываются экзоэффекты, характерные для окисления железа [199].

Так, экзоэффект с максимумом при 320 °С, характерный для смесей, содержащих ил, свидетельствует о том, что илом в сырьевую смесь вносится железо в двухвалентном состоянии. Экзоэффекты, характерные для сырьевых

смесей, содержащих суглинок или отходы углеобогащения и ил с максимумами при 320, 470, 580 °С свидетельствуют о содержании железа, как в двух-, так и в трёхвалентном состояниях в виде магнетита (экзоэффекты при 320 и 580 °С) [199].

С целью определения минералогических составов приведенных образцов, а также образцов из суглинка и отходов углеобогащения, формирующихся в процессе их обжига при 850 °С, был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 2.69, 2.70), результаты которого свидетельствуют о том, что в образцах, изготовленных с использованием ила как на сырьевой смеси из суглинка, так и из отходов углеобогащения, присутствуют соединения в виде силикатов натрия, полученные в результате взаимодействия флюсов с частицами кварца в жидкой фазе, а также незначительное количество стеклофазы, представленное галло в интервале углов 2Θ (16–37)°. В то же время дифракционные максимумы, характерные для силикатов натрия, отсутствуют на дифрактограммах суглинка и отходов углеобогащения [107, 199]. Результаты исследования микроструктуры материалов, полученных в результате обжига при температуре 850 °С из суглинка и ила, отходов углеобогащения и ила на растровом электронном микроскопе, приведены на рисунках 2.71, 2.72 [107, 199].

Представленные на этих рисунках микроструктуры материалов, полученных в результате обжига при 850 °С свидетельствуют о том, что введение в сырьевые смеси из суглинка или отходов углеобогащения модифицирующей добавки ила, содержащей поверхностно-активные вещества и летучие соединения металлов, приводит к формированию дискретных новообразований, объединяющих минеральные частицы в монолит [107, 199].

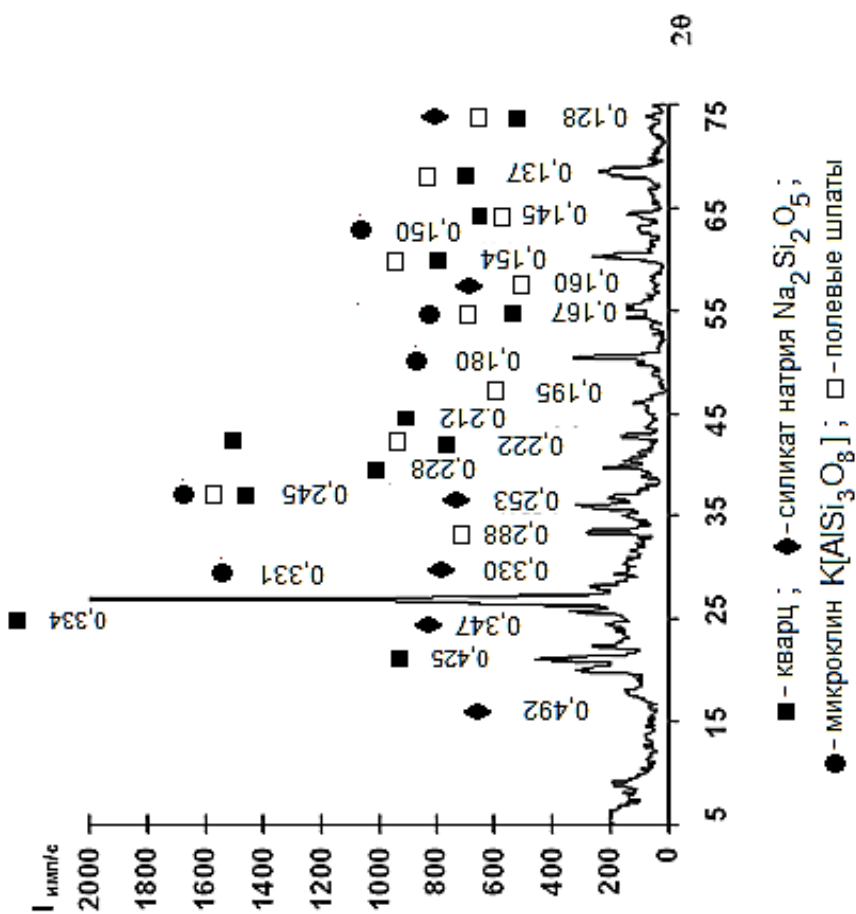


Рис. 2.70. Рентгеновская дифрактограмма образцов, обожженных при температуре 850 °С, из отходов углебогатения и ила

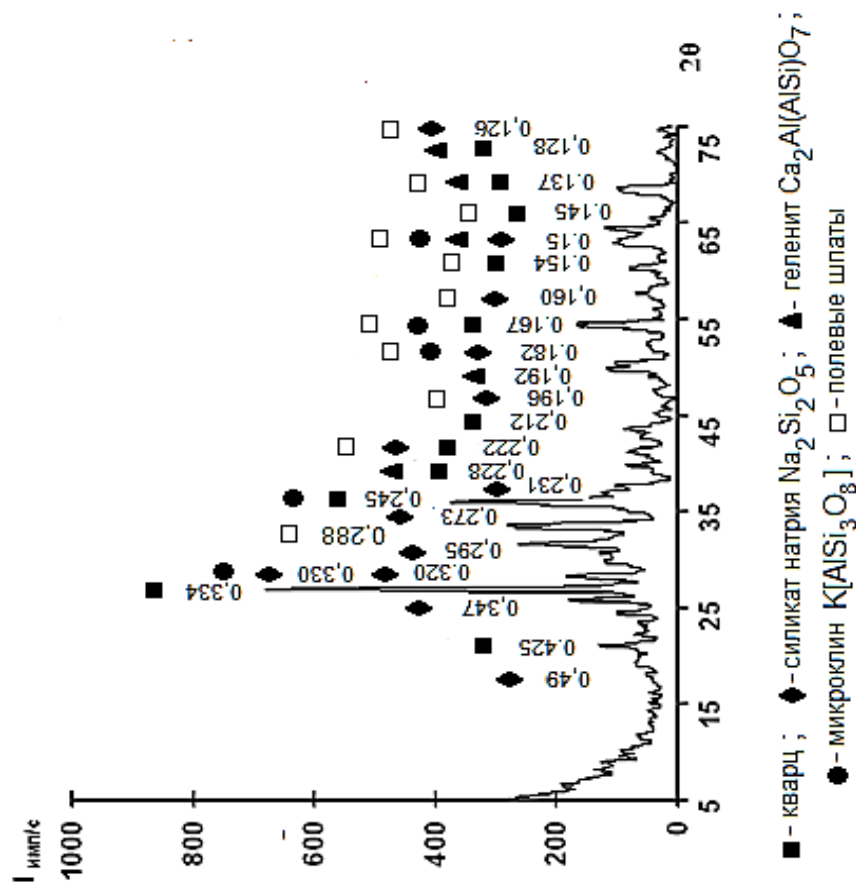


Рис. 2.69. Рентгеновская дифрактограмма образцов, обожженных при температуре 850 °С, из суглинка и ила

Проведенными исследованиями подтверждена рабочая гипотеза о том, что введение в состав сырьевых смесей из суглинка или отходов углеобогащения с илом, содержащим поверхностно-активные вещества в виде лецитина, нафталинсульфоната, натрийбутилнафталинсульфоната, алкилароматических сульфокислот и их солей, натриевых солей алкилсульфатов и летучие соединения металлов, приводит к снижению температуры обжига эффективных стеновых керамических материалов.

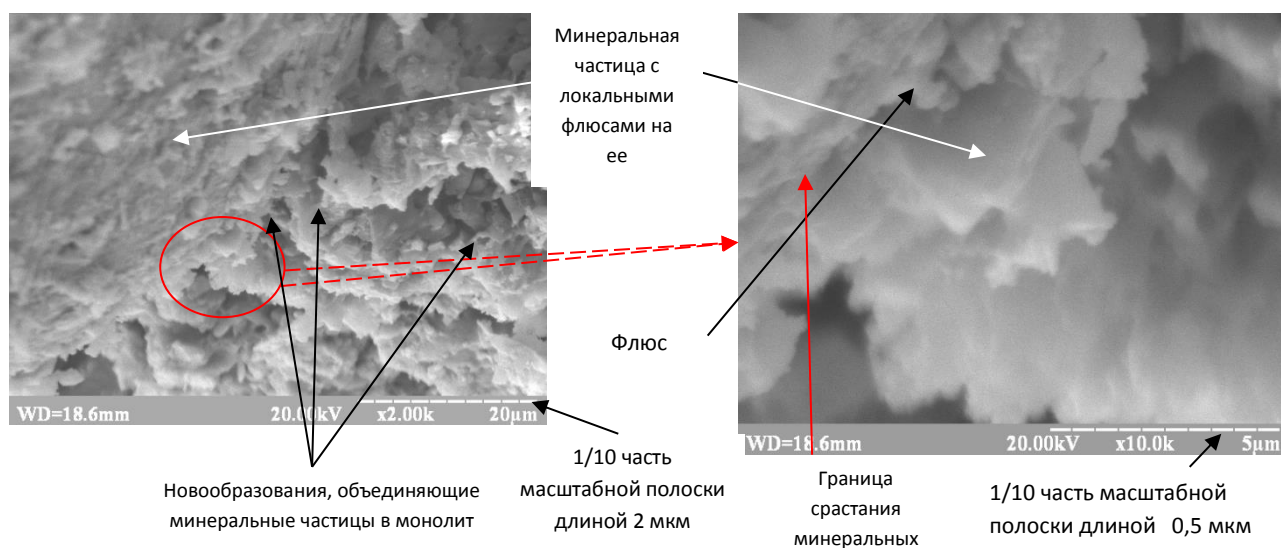


Рис. 2.71. Микроструктура материалов из суглинка и ила, обожженных при температуре 850 °С

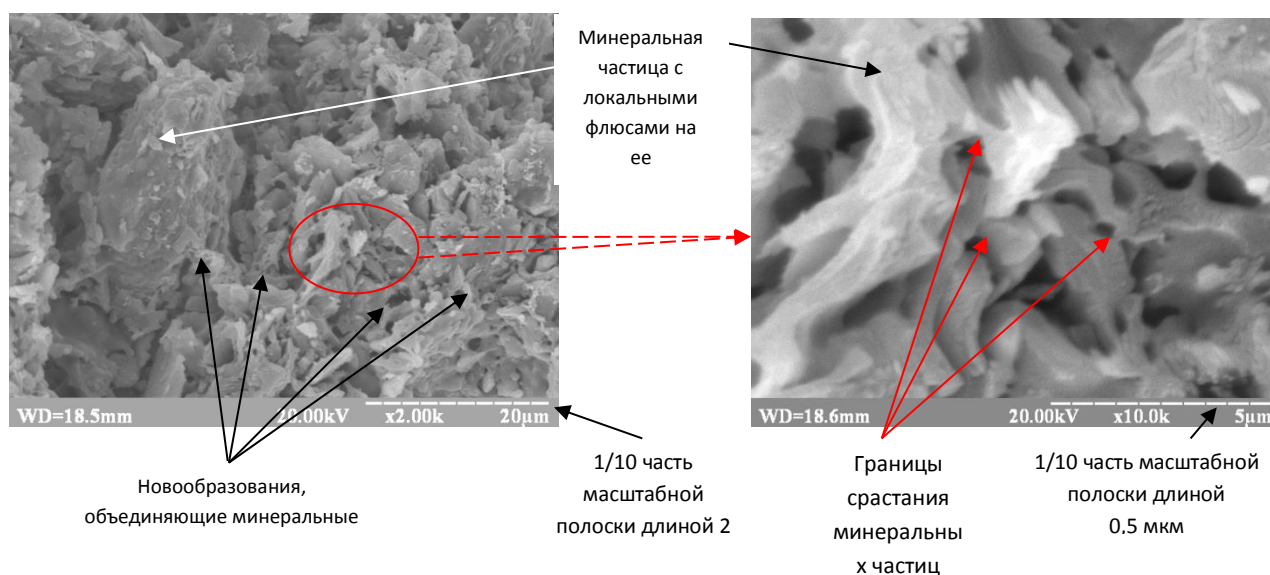


Рис. 2.72. Микроструктура материалов из отходов углеобогащения и ила, обожженных при температуре 850 °С

Снижение температуры обжига сырьевой смеси, содержащей ил, достигается за счет образования при обжиге из ПАВ и летучих соединений металлов летучих комплексов. При этом неорганическая часть последних в восстановительной среде переходит в высокодисперсные локальные флюсы, адсорбирующиеся на поверхности минеральных частиц, температура плавления которых на поверхности минеральных частиц значительно ниже, чем в их объеме [107, 199]. В результате этого на поверхности минеральных частиц появляются локальные островки флюсующего расплава, который, растворяя поверхность частиц и взаимодействуя с ее компонентами, образует новые соединения. Эти соединения объединяют минеральные частицы в монолит, а в последующем формируют керамический черепок при температурах, на 100–150 °С ниже, чем в материалах только из суглинков или отходов углеобогащения [107].

Выводы по разделу 2

На основании выдвинутых теоретических предположений, сформулированных в научной гипотезе, в разделе представлено теоретическое и экспериментальное обоснование снижения температуры обжига стеновой керамики на основе природных суглинков, а также отходов производства, характерных для Днепропетровского региона и прилежащих промышленных центров.

1. При исследовании влияния дисперсности керамических масс на интенсивность протекания процесса спекания было установлено, что с физической точки зрения повышение количества глинистых частиц с 10,5 до 69 % в зависимости от длительности измельчения, оказывает большое влияние на увеличение количества и поверхности их контактов, что в конечном итоге будет приводить к увеличению прочности. Согласно полученным дилатометрическим кривым на участке II, характеризующим

процесс спекания, интенсивная усадка начинается для керамических масс, подвергавшихся механическому измельчению (активации), с 550–650 °С, в отличие от керамической массы, не подвергавшейся измельчению (800 °С). С точки зрения физико-химии и чисто химических процессов, по результатам рентгенофазового анализа в образцах на основе молотых суглинков при одной и той же температуре обжига образуется более сложного состава ферроэнстатит $(\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,885})(\text{Fe}_{0,383}\text{Mg}_{0,617})\text{Si}_2\text{O}_6$.

2. Исследована роль Na-Fe-содержащих компонентов в формировании эвтектических расплавов в керамических массах, заключающаяся в повышении эффективности помола и снижении температуры спекания, образовании более сложных соединений по сравнению с недиспергированным сырьем. В результате исследований методом рентгеновского анализа определено, что при механической активации лессовидного суглинка путем его помола совместно с Na-Fe-содержащим красным шламом (механохимическое воздействие на систему) содержание ультрадисперсных частиц увеличивается на кремнеземных частицах на 13 %, на гидрослюдистых частицах на 14 %, на монтмориллонитовых – на 16 % по сравнению с механически активированным сырьем.

Согласно полученным дилатометрическим кривым диспергирование части суглинков совместно с Na-Fe-содержащим компонентом приводит к снижению температуры начала интенсивной усадки до 500 °С в отличие от недиспергированного сырья. Более интенсивная усадка подтверждает появление легкоплавких эвтектик начиная с 500 °С. Рентгеновскими методами исследований установлено, что для керамических масс, диспергированных совместно с Na-Fe-содержащими компонентами после обжига при 800 °С, характерно образование соединений сложного состава, таких как диопсид $(\text{Ca}_{0,959}\text{Ti}_{0,041})(\text{Mg}_{0,987}\text{Al}_{0,013})(\text{Si}_{1,905}\text{Al}_{0,095}\text{O}_6)$, пироксен $(\text{Mg}_{0,922}\text{Fe}_{0,078})(\text{Ca}_{0,718}\text{Na}_{0,282}\text{Fe}_{0,021})$.

3. Дилатометрическими исследованиями установлено, что при добавлении Na-Fe-содержащего компонента в керамические массы на основе

вторичных продуктов обогащения ильменитовой руды температура начала интенсивной усадки снижается на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с бездобавочными керамическими массами. Рентгеновскими методами исследования в данных образцах после обжига при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ идентифицировано наличие следующих минералов: мональбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – 34,6 %; альбит кальциевый $(\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$ – 4,3 %; анатаз TiO_2 – 1,5 %; геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ – 7,6 %; рутил $\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$ – 1,7 %; гематит Fe_2O_3 – 8,7 %; кварц SiO_2 – 41,5 %.

РАЗДЕЛ 3

ПРИМЕРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОСТРОЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА

3.1 Исследование системы «суглинок – отходы углеобогащения – ил»

В работе исследовали три вида суглинка, первый из которых в основном состоит из кремнезема 45–50 % и глинозема до 18 % (табл. 2.1). Глинозем находится в связанном состоянии, участвуя в составе глинообразующих минералов и слюдистых примесей (11,5 %). Глинистые минералы, содержащиеся в значительном количестве глинозем, обжигаются при более высокой температуре и имеют больший интервал спекания. В суглинке довольно высокое содержание оксидов железа (Fe_2O_3 до 11,5 %), которые могут снижать температуру начала спекания при обжиге в восстановительной среде, в присутствии органических примесей [1, 200–204]. Целесообразно этот суглинок использовать в сочетании с илом и отходами углеобогащения без дополнительного введения железосодержащих компонентов (табл. 2.1, рис. 2.2, 2.3). Учитывая наличие в иле ПАВ, а также Na-Fe-содержащих компонентов, будет действовать химическая активация в процессе спекания керамической массы данной системы.

Для исследований иловые осадки сточных вод отбирались с иловых полей. Ил представляет собой частично обезвоженную рыхлую массу, после сушки легко распадающуюся в порошок. Отходы углеобогащения, состоящие из смеси различных минералов, прилегающих к угольному пласту, представлены кварцем, аргиллитами, обломками угля, обломками алевролита и другими минералами, содержание частиц угля до 20 % [107, 205].

Для определения влияния температуры обжига на прочность материалов из сырьевых смесей, включающих суглинок, суглинок и ил, отходы углеобогащения и ил, проводили исследования прочности образцов материала в виде кубов с размером ребра 5 см, изготовленных из приведенных смесей и обожженных при различных температурах в интервале 600–1100 °С [107, 199].

Результатами проведенных исследований установлено, что практически одинаковая прочность образцов из суглинка и ила достигается в процессе обжига при 840–850 °С, а только из суглинка – при 950 °С [107, 199]. Также практически одинаковая прочность образцов из отходов углеобогащения и ила достигается при 830–850 °С, а образцов только из отходов углеобогащения – при 1000 °С (рис. 3.1). При этом прочность образцов из отходов углеобогащения и ила на 25 % выше, чем материала из суглинка и ила [107, 199]. Поэтому использование сырьевой смеси из отходов углеобогащения и ила более целесообразно, чем из суглинка и ила в производстве эффективной керамики из исследованных сырьевых компонентов [107, 199].

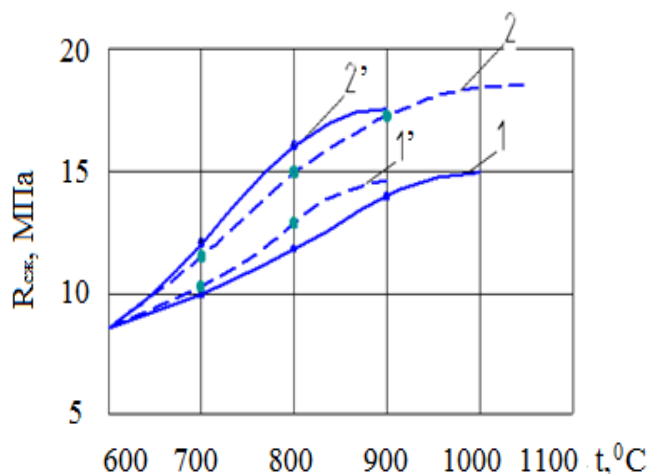


Рис. 3.1. Прочность материала в зависимости от температуры обжига: 1 – из суглинка, 1' – из 70 % суглинка и 30 % ила; 2 – из отходов углеобогащения; 2' – из 70 % отходов углеобогащения и 30 % ила

3.1.1 Физико-механические свойства

Наиболее важными характеристиками, определяющими эксплуатационные свойства стеновой керамики, являются прочность, средняя плотность, морозостойкость, а для эффективной керамики еще и теплопроводность [107, 205].

При исследованиях определяли влияние ила на показатели физико-механических свойств изделий с целью установления рационального состава сырьевых смесей на суглинке с добавкой ила. Результаты представлены на рисунке 3.2 [107, 205].

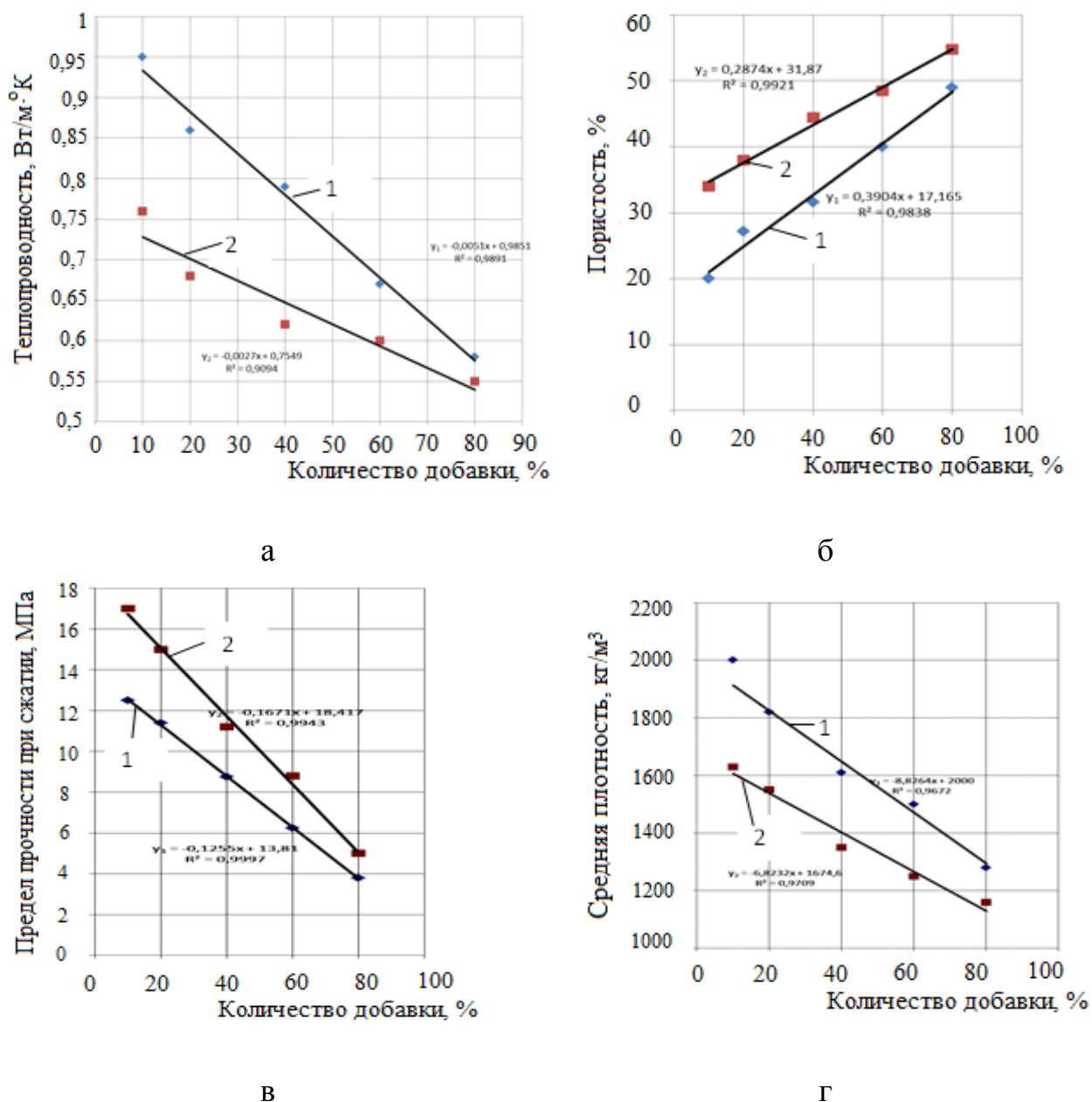


Рис. 3.2. Влияние добавки ила на:

а – теплопроводность (λ , Вт/м·К), б – пористость (P_0 , %), в – предел прочности при сжатии образцов ($R_{сж}$, МПа), г – на среднюю плотность (ρ , кг/м³), следующих сырьевых составов: 1 – стеновая керамика на основе суглинка с добавкой ила (%); 2 – изделия из отходов углеобогащения с добавкой ила (%)

Содержание добавки ила в керамических массах варьировали в пределах от 0 до 80 %. Образцы формовали при рабочей влажности. Сушку образцов размерами 5 x 5 x 5 см проводили по режиму: подъем температуры до 90 °С – 4 ч, сушка при температуре 90 °С – 2 ч, снижение температуры до 30 °С – 2 ч; образцы обжигали в муфельной печи при температуре 800–850 °С по полученному оптимальному режиму 1,5 + 2 + 3 ч [206].

При экспериментальном определении влияния добавки ила на среднюю плотность, теплопроводность, пористость, водопоглощение и предел прочности при сжатии на образцах из отходов углеобогащения и суглинка количество ила варьировали в пределах от 0 до 80 % (рис. 3.2) [107, 205]. Полученные результаты соответствуют требованиям стандарта для обыкновенной, условно-эффективной и эффективной керамики.

Анализ результатов исследований показал следующее: введение добавки ила от 10 до 80 % в керамические массы как на суглинке, так и на отходах углеобогащения не вызывает нарушения сплошности массы при формовании образцов [107, 205]:

- общая пористость образцов достигла 49–55 % и увеличилась в 3 раза по сравнению с образцами без добавки ила; теплопроводность образцов при максимальном количестве ила уменьшилась в 1,8 раза и составила 0,55–0,58 Вт/м·К;

- предел прочности при сжатии составил 5,0–17,0 МПа, средняя плотность – до 1400 кг/м³ и более;

- при выпуске пористо-пустотелой керамики с пустотностью 25 % и 30 % ила средняя плотность изделий уменьшается до 1050–1200 кг/м³ и условно-эффективная керамика, например, переходит в класс эффективных изделий, что значительно повышает теплотехнические показатели стеновых изделий.

3.1.2 Определение рациональных составов

Оптимизация составов керамических масс, состоящих из суглинка (X_1), отходов углеобогащения (X_2) и ила (X_3), выполнена по схеме треугольной решетки Шеффе. В качестве критериев оптимизации приняты предел прочности при сжатии ($R_{сж}$) и средняя плотность образцов (ρ_m), по которым в основном определяют область применения эффективных стеновых изделий (табл. 3.1) [107].

Таблица 3.1

Матрица планирования и результаты эксперимента

№ Опытов	Значения переменных, %			Критерии оптимизации	
	x_1	x_2	x_3	$R_{сж}$, МПа	ρ_m , г/см ³
1	100	0	0	10,85	1,75
2	0	100	0	15,48	1,67
3	0	0	100	2,85	1,21
4	50	50	0	17,63	1,71
5	0	50	50	5,42	1,40
6	50	0	50	4,20	1,44
7	33,3	33,3	33,3	8,93	1,50
8	50	30	20	9,85	1,60
9	20	50	30	9,01	1,55

Примечание: Опыты 8, 9 проведены для проверки адекватности модели. Для обеспечения формовочной способности сырца на ОСВ в составы введена добавка – 10 % глины.

Уравнения регрессии при решении задачи имеют следующий вид:

$$R_{сж} = 10,85x_1 + 15,48x_2 + 2,85x_3 + 17,86x_{1,2} - 5,72x_{1,3} - 19,86x_{2,3} - 221,6x_{1,2,3}, \quad (3.1)$$

$$\rho_m = 1,75x_1 + 1,67x_2 + 1,21x_3 - 0,32x_{1,3} - 0,21x_{1,2,3}. \quad (3.2)$$

Диаграмма, выражающая эти зависимости, представлена на рисунке 3.3 (а, б). При наложении диаграмм (рис. 3.3 в), выражающих зависимости $R_{сж} = f(x_1, x_2, x_3)$ и $\rho_m = f(x_1, x_2, x_3)$, определены рациональные составы сырьевых смесей, которые могут быть рекомендованы для производственных испытаний (табл. 3.2) при изготовлении эффективных стеновых изделий [107, 205].

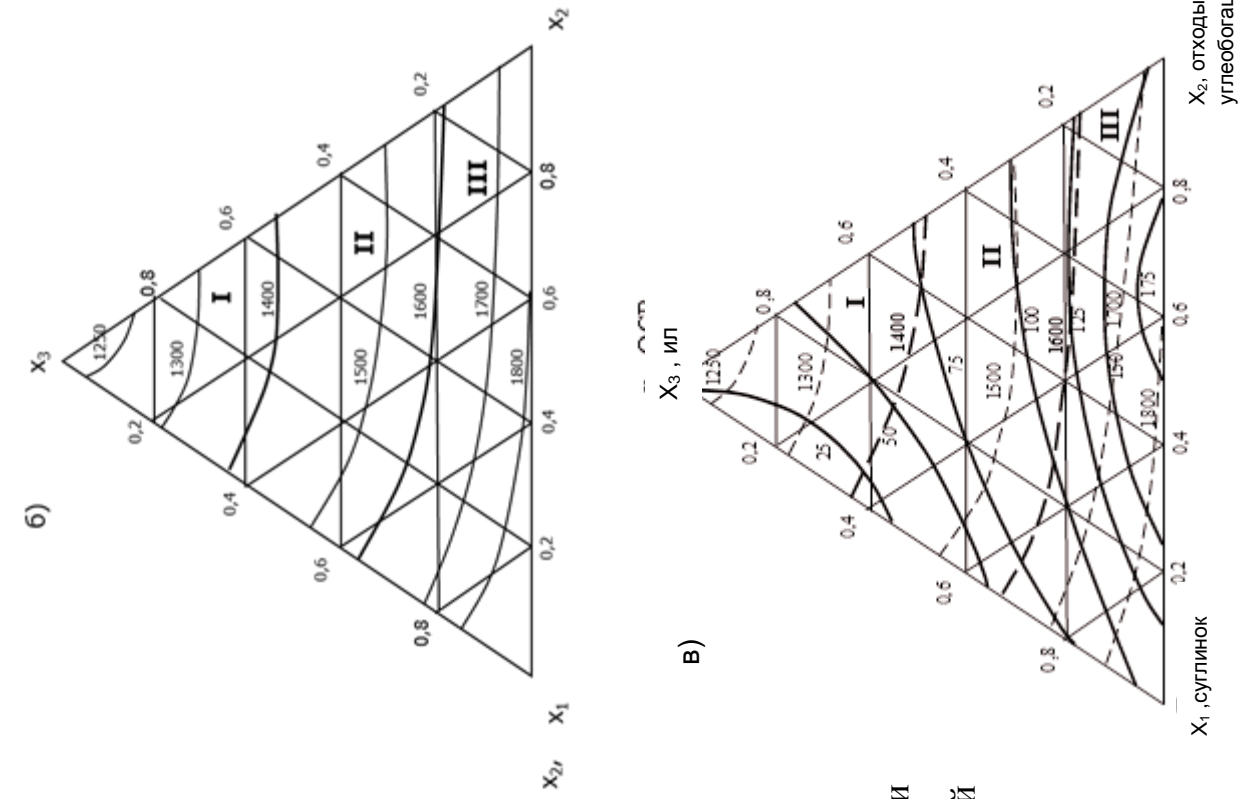


Рис. 3.3. Диаграммы, выражающие зависимости пределов прочности при сжатии образцов ($R_{сж}$) МПа (а) и средней плотности (ρ_m) кг/м³ (б) от состава керамической массы, (в) наложение диаграмм $R_{сж}$ и ρ_m .

Таблица 3.2

**Рациональные составы трехкомпонентных сырьевых смесей системы
«суглинок – отходы углеобогащения – ил»**

№ п/п	Вид стеновых изделий	Ил, %	Отходы углеобогащения, %	Суглинок, %
1	Обыкновенные	20	40	40
2	Условно-эффективные	20–40	30–40	30–40
3	Эффективные	70	15	15

Таблица 3.3

Химический состав керамических масс системы «суглинок – отходы углеобогащения – ил» (соотношение компонентов представлено в табл. 3.2)

Химический состав керамических масс для получения обыкновенного керамического кирпича, мас. %										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	п.п.п.
52,78	17,88	11,1	0,79	4,68	2,17	1,00	0,98	1,7	0,73	7,72
Химический состав керамических масс для получения условно-эффективного керамического кирпича, мас. %										
52,44	16,89	10,92	0,823	4,627	2,11	0,98	1,007	1,68	0,773	7,79
Химический состав керамических масс для получения эффективного керамического кирпича, мас. %										
51,1	12,95	10,22	0,885	4,383	1,87	0,935	1,117	1,303	0,937	14,27

Анализ исследований влияния состава сырьевых смесей показал следующее: при введении добавки ила в сырьевую смесь за счет выгорания органического вещества снижается средняя плотность до 1400 кг/м³, пористость образцов увеличивается до 55 %; возможная область применения изделий с использованием ила соответствует ДСТУ Б.В.2.7-61-97 «Цегла та камені керамічні рядові і лицьові. Технічні умови» эффективным стеновым изделиям.

При этом достигаются следующие эффекты: экономия топлива и природного сырья; температура обжига образцов с добавками ила составляла 800–850 °С, выше которой образцы с добавкой ОСВ теряли свою форму. Это

связано, по-видимому, с особенностями химико-минералогического состава ила, содержащего легкоплавкие вещества, снижающие температуру спекания [107, 205].

Такое снижение средней плотности керамических изделий достигается получением во время обжига мелкопористой структуры керамического черепка в результате выгорания органических веществ тонкоизмельченных отходов углеобогащения и ила [107].

Полученная прочность в 1,5 раза выше, чем в известных традиционных решениях. Измельчение глинистого сырья до фракции 0,5–0,7 мм возможно как пластическим способом – на вальцах сверхтонкого помола, так и сухим способом – в шахтной мельнице. Недостатки: показатели усадки (6–10 %), сверхтонкий помол – энергоёмкий процесс. Но есть и преимущества [107]:

- способствует полному разрушению природной структуры и усреднению сырьевой смеси;
- позволяет практически полностью измельчать крупнозернистые включения и использовать потенциальные возможности сырья для образования пористой структуры изделий.

С учетом результатов исследований ВНИИСтрома, в данной работе приведены все предпосылки для получения пористо-пустотелых стеновых изделий, так как ил образует мелкопористую структуру в значительном (до 48 %) количестве. Необходимым условием является измельчение ила, отходов углеобогащения и суглинка до размера частиц менее 1 мм. Сверхтонкий помол сырья может быть экономически оправдан, так как снижается расход сырья при пустотности изделий 50 % [107].

3.1.3 Морозостойкость

С целью улучшения показателей физико-механических свойств стеновой керамики с использованием ила в работе выполнены эксперименты на тонкомолотых (менее 1,0 мм) сырьевых смесях. Результаты исследований, приведенные в таблицах 3.4 и 3.5, показывают влияние ила в смесях из

тонкомолотых компонентов на прочность и морозостойкость образцов, изготовленных из смесей без помола ила в естественном виде [107].

Обширные экспериментальные исследования [207–209] позволили установить, что в результате многократного замораживания и оттаивания пористого материала снижаются его упругие и механические характеристики и в нем развиваются деструктивные процессы.

Возникновение деструкции при циклическом изменении температуры, с переходом через ноль, в зависимости от свойств и параметров влажностного состояния материала, определяется воздействием одного из следующих факторов или их группы: различием коэффициента расширения составляющих компонентов материала, а также скелета черепка и льда; гидравлическим давлением воды при образовании льда в замкнутых полостях материала, при замерзании его в водонасыщенном состоянии; кристаллизационным давлением льда при его сегрегации за время длительного стационарного фронта замерзания [107].

Таблица 3.4

**Результаты испытаний на морозостойкость
обоженных образцов с добавками ила**

Обозначение составов образцов	Прочность при сжатии пористо-полнотелых образцов, МПа			Прочность при сжатии пористо-пустотелых образцов, МПа		
	контрольные образцы	после 35 циклов	в % к контрольной прочности	контрольные образцы	после 50 циклов	в % к контрольной прочности
С-0	12,5	11,2	91,0	-	-	-
У-0	17,7	15,4	87,0			
К-30С	10,3	9,2	89,0			
К-30У	15,1	13,6	90,0			
П-30С	-	-	-	11,4	10,1	88,0
П-30У				16,0	14,2	89,0
К-30СУ				14,5	12,4	85,0
П-30СУ				18,6	16,3	88,0

Применение комплекса технологических приемов позволяет получить рациональную структуру материала с высокой морозостойкостью, в частности, введением ила, содержащего поверхностно-активные вещества, и

понижением формовочной влажности, а также образованием мельчайших условно-замкнутых и замкнутых пор при высокой дисперсности ила. Изучая структурную пористость и проницаемость стеновых изделий, следует отметить, что непосредственной фильтрации воды доступны поры и капилляры, диаметром более 1 мк [207]. Объем таких пор в исследованных образцах колеблется от 14 до 23 % от суммарной пористости [107].

Таблица 3.5

**Характеристика пористости образцов с илом для пустотелых
и полнотелых изделий**

Обозначение образцов	Средняя плотность, ρ_m , кг/м ³	Общая пористость, P_o , %	Объем открытых пор, %	Объем условно-замкнутых пор, %	Коэффициент насыщения
С-0	1910	25,4	18,2	7,2	0,71
У-0	1650	34,0	16,6	17,4	0,50
К-30С	1610	29,1	10,1	19,0	0,51
К-30У	1550	31,1	13,2	17,9	0,56
П-30С	1400	40,2	9,1	31,2	0,34
П-30У	1350	40,9	10,2	30,1	0,38
К-30СУ	1450	42,4	10,9	31,5	0,31
П-30СУ	1390	48,5	10,1	31,4	0,35

В работе [195] отмечается, что однозначной зависимости морозостойкости от пористости материала установить не удастся. Морозостойкость зависит не только от характеристик структуры, но и от степени первоначального заполнения водой объема пор в материале. Кроме того, большое значение имеют закрытые поры, заполненные воздухом, которые могут способствовать повышению морозостойкости, являясь компенсаторами напряжений при перемещении воздуха в тонкие поры под действием гидравлических давлений, возникающих при частичном замерзании воды [207].

При анализе свойств образцов испытаниям на морозостойкость подвергались образцы стандартных размеров 50 x 50 x 50 мм, изготовленные из составов 30 % ила и 70 % отходов углеобогащения. В таблице 3.4

представлены результаты изменения прочности и массы образцов при появлении трещин и отслоений в процессе испытания их на морозостойкость [107]. Результаты исследований свидетельствуют о том, что эффективные стеновые изделия М125, средней плотностью 1350 кг/м^3 , выдерживают 35 циклов замораживания и оттаивания и могут быть рекомендованы для несущих стеновых конструкций [107].

Характеристики пористости и водопоглощения являются косвенными показателями морозостойкости. Снижение величин этих показателей, а также перевод части открытой в условно-замкнутую пористость создают предпосылки к повышению морозостойкости [207].

Образцы из 100 % суглинка и 100 % отходов углеобогащения выдерживают 25 циклов замораживания и оттаивания. Объем открытых (фильтрующих пор) составляет 10,6–18,2 %, а условно-замкнутых пор – 7,2–15,4 %. При введении 30 % ила в сырьевую смесь общая пористость возросла на 30–35 %, объем условно-замкнутых пор увеличился до 17–19 %. В результате морозостойкость образцов (для пористо-полнотелых изделий) составила 35 циклов и более (табл. 3.4) [107].

Составы образцов: С-0 – на суглинке без добавки ила; У-0 – на отходах углеобогащения; К-30С – на суглинке с добавкой 30 % ОСВ; К-30У – на отходах углеобогащения с добавкой 30 % ила; П-30С – образцы для пустотелых изделий, с пустотностью 25 %, на суглинке с добавкой 30 % ила; П-30У – образцы для пустотелых изделий, с пустотностью 25 %, на отходах углеобогащения с добавкой 30 % ила; К-30СУ – образцы на суглинке и отходах углеобогащения с добавкой 30 % ила; П-30СУ – образцы для пустотелых изделий, с пустотностью 25 %, на суглинке и отходах углеобогащения с добавкой 30 % ила [107].

В составах образцов из сырьевых смесей, с повышенной дисперсностью сырья из ила и отходов углеобогащения, для пористо-пустотелых изделий, объем условно-замкнутых пор составил 30,5–31,4 % от общей пористости. Морозостойкость образцов увеличилась до 50 циклов

замораживания и оттаивания. Повышение морозостойкости образцов составов из двух- и трехкомпонентных смесей с повышенной дисперсностью объясняется меньшим количеством поглощенной воды в образцах с добавками ила, а также увеличением объема условно-замкнутых пор с 17–19 % до 30–31,5 % [107].

В целом относительно высокая морозостойкость образцов с илом является следствием улучшения макро- и микроструктуры, а также лучшей однородности структуры изделий.

3.1.4 Исследование влияния обжига керамических масс на депонирование тяжелых металлов

Тяжелые металлы содержатся в иле в виде летучих комплексов или летучих соединений. В процессе обжига на поверхности минеральных частиц образуются островки локальных расплавов, вступающих в реакции как с поверхностью минеральных частиц, так и с частью тяжелых металлов. В результате этого образуются нерастворимые соединения тяжелых металлов, которые обволакиваются расплавом и после охлаждения депонируются в стеклофазе. С целью проверки возможности депонирования тяжелых металлов в процессе обжига стеновых изделий проводили исследования валового содержания их водорастворимых форм перед обжигом и после обжига при 850 °С [107, 210].

Определение класса опасности материалов с использованием ПДК проводилось по следующей формуле:

$$K_i = \frac{\text{ПДК}}{(S + 0,1F + Cв)}, \quad (3.1)$$

где S – коэффициент растворимости; F – коэффициент летучести ($F=0$); $Cв$ – содержание данного компонента, т/т; K_i – индекс токсичности i -го компонента (элемента); ПДК – предельно допустимая концентрация элемента, мг/кг.

Рассчитанные параметры токсичности ила, отходов углеобогащения и сырьевой смеси, содержащей 30 % ила и 70 % отходов углеобогащения до обжига, приведены в таблицах 3.6 – 3.8 [107, 210].

Таблица 3.6

Иловые осадки сточных вод. Проба № 1

№ п/п элемента	Элементы тяжелых металлов	S	C _в , мг/кг	K _i	ПДК, мг/кг [198]
1	Цинк (Zn)	0,011	5740,0	1374,0	23,0
2	Кадмий (Cd)	0,011	1205,6	327,7	4,0
3	Никель (Ni)	0,011	6531,4	228,2	4,0
4	Хром (Cr)	0,011	1773,8	469,7	6,0

Таблица 3.7

Отходы углеобогащения. Проба № 2

№ п/п элемента	Элементы тяжелых металлов	S	C _в , мг/кг	K
1	Цинк (Zn)	0,0034	97,25	6576,3
2	Кадмий (Cd)	0,0034	3,12	1175,4
3	Никель (Ni)	0,0034	318,25	1075,8
4	Хром (Cr)	0,0034	95,05	1716,7

Таблица 3.8

Сырьевая смесь, мас. %:**ил – 30; отходы углеобогащения – 70. Проба № 3**

№ п/п элемента	Элементы тяжелых металлов	S	C _в , мг/кг	K _i
1	Цинк (Zn)	0,0042	2025,0	2144,5
2	Кадмий (Cd)	0,0042	362,5	441,4
3	Никель (Ni)	0,0042	2428,7	359,4
4	Хром (Cr)	0,0042	542,5	649,2

Иловые осадки сточных вод в сырьевых смесях относятся к IV классу опасности. В соответствии с высказанной гипотезой о возможности снижения содержания водорастворимых форм тяжелых металлов в иле и сырьевых смесях с отходами углеобогащения в процессе обжига в работе был поставлен специальный эксперимент по определению влияния обжига на содержание их водорастворимой (вымываемой) формы [210].

Снижение количества водорастворимых форм косвенно характеризует связывание тяжелых металлов в нерастворимые соединения и их депонирование в стеклофазе стеновых изделий [210].

В исследованиях из 35 веществ отобраны тяжелые металлы, для которых наблюдалось наибольшее превышение ПДК. Для этих же веществ определяли водорастворимые формы тяжелых металлов (ТМ) до и после обжига, при температуре 850 °С [210].

Анализ результатов исследований валового содержания ТМ показывает, что наименьшим количеством ТМ обладают отходы углеобогащения. Количество тяжелых металлов в иле в 10–20 раз превышает их количество в отходах углеобогащения. Результаты анализа химического состава сырья на содержание основных тяжелых металлов (Zn, Cd, Ni, Cr и др.) представлены в таблице 3.9 [107, 210].

Превышение норм (ПДК) по содержанию тяжелых металлов составляет: по цинку – в 2,1 раза, по хрому – в 2,4, по кадмию – в 42,0, по никелю – в 36 раз. В отходах углеобогащения содержание цинка, хрома, кадмия не превышает ПДК ТУ 204.76-93. Содержание никеля в 1,5 раза превышает норму. При добавке отходов углеобогащения в сырьевую смесь содержание тяжелых металлов снижается в 1,5–2 раза. Отходы углеобогащения разбавляют сырьевую смесь, уменьшая валовое содержание ТМ в них. Это является положительным фактором при использовании ила в производстве стеновых изделий [210].

Таблица 3.9

Валовое содержание тяжелых металлов в отходах

№ п/п	Наименование	Валовое содержание, мг/кг							
		Zn	Cu	Cr	Cd	Ni	Co	Mn	Pb
1	Иловые осадки сточных вод	5746,0	1301	1834,00	1250,00	7164,0	125	554	274
2	Отходы углеобогащения	97,25	–	95,05	3,12	318,3	–	–	–
3	Нормы ПДК ТУ 204.7693 Украины	2500	1500	750	30	200,0	100	2000	750

Валовое содержание водорастворимых форм тяжелых металлов в иле, отходах углеобогащения и в сырьевых смесях приведено в таблице 3.10.

Результаты исследований содержания тяжелых металлов в изделиях методом атомно-абсорбционной спектроскопии, после обжига при 850 °С, свидетельствуют, что содержание водорастворимых форм тяжелых металлов составило от валового содержания, в иле: по цинку – 0,174 %; по кадмию – 0,197 %; по никелю – 0,535 % и по хрому – 0,028 %, при этом в отходах углеобогащения они значительно меньше, чем в иле (табл. 3.11) [210].

Таблица 3.10

Валовое содержание тяжелых металлов в керамических массах

№ п/п	Составы керамических масс, мас. %	Валовое содержание в мг/кг			
		цинк	кадмий	никель	хром
1	ил – 100	5740,00	1205,63	5520,30	1773,75
2	отходы углеобогащения – 100	97,25	3,12	318,25	95,05
3	ил – 30, отходы углеобогащения – 70	2025,00	362,50	2428,75	542,50
4	ил – 60, отходы углеобогащения – 40	3879,69	718,75	3936,25	1093,13

В обожженных при температуре 850 °С образцах из сырьевой смеси, состоящей из мас. %: ил – 30; отходы углеобогащения – 70, содержание водорастворимых форм тяжелых металлов снизилось в несколько раз (табл. 3.11) [107, 210].

Анализ результатов исследований водорастворимых форм тяжелых металлов (ТМ) показывает, что в водный раствор попадает лишь незначительная часть тяжелых металлов, не превышающая норм предельно допустимых концентраций (ПДК).

Таблица 3.11

Водорастворимые формы тяжелых металлов

№ п/п	Наименование изделия	Водорастворимые формы тяжелых металлов, мг/кг				рН
		цинк	кадмий	никель	хром	
1	Иловые осадки сточных вод	10,12	2,38	3,50	< 0,50	6,75
2	Отходы углеобогащения	10,64	0,28	12,89	< 0,50	7,72
3	Состав сырьевой смеси, мас. %: ил – 30; отходы углеобогащения -70	1,23	0,16	1,67	< 0,50	7,71
4	ПДК по норм. мг/кг	23,00	4,00	4,00	6,00	-

Результаты исследований свидетельствуют о том, что тяжелые металлы после обжига образцов при 850 °С, переходят в нерастворимую форму и становятся не опасными [118, 211, 212].

3.2 Исследование системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий компонент»

Проведенными исследованиями установлено, что вторичные продукты обогащения ильменитовой руды Вольногорского горно-металлургического комбината содержат в своем минералогическом составе: монтмориллонит – 52 %; каолинит – 26,1 %; кварц – 9,5 %; полевые шпаты – 4,5 %; железосодержащие и титаносодержащие минералы – 5 %, содержание SiO_2 общ составляет 62,5 %, Al_2O_3 – 30,45 % (табл. 2.1) [108, 110, 111, 113, 115, 175–179, 213–217]. По гранулометрическому составу материал отличается высокой дисперсностью, содержание частиц менее 140 мкм составляет 57,57 %. По числу пластичности сырье относится к среднепластичным (число пластичности составляет 15,2), воздушная усадка – 6,8 %, огневая – 1,9 %, общая – 8,7 %. Характеристика отходов приведена в таблице 2.1 и на рис. 2.4. Из полученных результатов видно, что данное сырье подходит в качестве основного глинистого компонента для производства стеновой керамики, к тому же оно не нуждается в дополнительном диспергировании, поскольку имеет достаточное количество коллоидных частиц, но нуждается в введении Na-Fe-содержащего компонента в виде отходов газоочистки (табл. 2.1, 2.3, рис. 2.7, 2.8 [219–221]), т. к. они, в отличие от красных шламов, имеют низкое содержание оксида алюминия. Введение ила (табл. 2.1, 2.2, рис. 2.5, 2.6 [219]) будет способствовать снижению плотности.

3.2.1 Физико-механические свойства

Были проведены исследования сырьевых смесей, в которых природное суглинистое сырье заменено на вторичные продукты обогащения ильменитовой руды ВГМК совместно с илом, в качестве железосодержащей добавки использовались отходы газоочистки предприятия «Интерпайп» [196, 197, 198, 222]. Сырьевые компоненты подготавливали следующим образом: вторичные продукты обогащения – в соответствии с ГОСТ 21216.0-93

«Сырье глинистое. Общие требования к методам анализа» и ил подвергали предварительному измельчению в мельнице, затем просеивали через сито № 1.

Керамическая масса готовилась из сухих компонентов, взятых в определенном соотношении. К тщательно перемешанным материалам добавлялась вода, необходимая для обеспечения нормальной формовочной влажности в пределах от 18 до 19 %. Из полученной массы формовали образцы, высушивали в сушилке при температуре 105–110 °С и обжигали в печи при температуре 800–870 °С [197, 198].

С целью установления оптимального соотношения вводимого количества компонентов и сокращения количества опытов в работе был применен симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента. За исходные параметры было принято содержание компонентов сырьевой смеси. За X_1 принято содержание в сырьевой смеси отходов обогащения ильменитовой руды, за X_2 – ила, за X_3 – Na-Fe-содержащего отхода газоочистки. За выходные параметры приняты предел прочности при сжатии после обжига материала при температуре 800 °С, 850 °С и 870 °С, а также показатели средней плотности полученного материала [197, 198]. Матрица планирования эксперимента и значения выходных параметров представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12

Матрица планирования и выходные параметры

Содержание компонентов в кодированном масштабе			Натуральное содержание компонентов, мас. %			Предел прочности при сжатии материала, МПа после обжига при температуре, °С			Средняя плотность, г/см ³
						800	850	870	
1	0	0	70	30	0	12,70	16,30	18,10	1,40
0	1	0	50	50	0	10,95	14,20	15,10	1,30
0	0	1	50	30	20	11,20	13,65	14,50	1,42
0,5	0,5	0	60	40	0	12,50	15,60	17,80	1,33
0,5	0	0,5	60	30	10	14,10	18,40	21,89	1,41
0	0,5	0,5	50	40	10	13,16	17,68	20,69	1,34
0,333	0,333	0,333	56,7	36,7	6,67	13,72	17,91	21,05	1,37

По результатам планирования и проведения эксперимента, по формулам были рассчитаны коэффициенты влияния, получены математические модели, адекватно описывающие зависимости прочности на сжатие керамического материала, полученного путем обжига при 800 , 850 и 870 °С при изменении его состава [198]:

$$R_{сж}^{800^{\circ}C} = 12,7 X_1 + 10,95 X_2 + 11,2 X_3 + 2,7 X_1X_2 + 8,6 X_1X_3 + 8,34 X_2X_3 - 2,13 X_1X_2X_3.$$

$$R_{сж}^{850^{\circ}C} = 16,3 X_1 + 14,2 X_2 + 13,65 X_3 + 1,4 X_1X_2 + 13,7 X_1X_3 + 15,02 X_2X_3 - 4,14 X_1X_2X_3.$$

$$R_{сж}^{870^{\circ}C} = 18,1 X_1 + 15,1 X_2 + 14,5 X_3 + 4,8 X_1X_2 + 22,36 X_1X_3 + 23,56 X_2X_3 - 13,11 X_1X_2X_3.$$

Также получена математическая модель, адекватно описывающая зависимость средней плотности керамического материала при изменении его состава:

$$\rho = 1,40 X_1 + 1,30 X_2 + 1,42 X_3 - 0,08 X_1X_2 - 0,08 X_2X_3 + 0,39 X_1X_2X_3.$$

По полученным моделям построены диаграммы «состав – прочность при сжатии», приведенные на рисунках 3.4–3.6, а также диаграмма «состав – средняя плотность» (рис. 3.7) [198]. Замена природного суглинистого сырья вторичными продуктами обогащения ильменитовой руды приводит к увеличению прочностных показателей и снижению плотности и температуры обжига [198]. При температуре 800 °С предел прочности при сжатии увеличивается с 10,95 МПа до 14,1 МПа (рис. 3.4), при температуре 850 °С – с 13,65 МПа до 18,4 МПа (рис. 3.5), при температуре 870 °С – с 14,5 МПа до 21,89 МПа (рис. 3.6) [197, 198].

Таблица 3.13

Химический состав керамических масс системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий компонент (отходы газоочистки)»

Химический состав керамических масс на основе: отходы обогащения – 60 %, ил – 30%, отходы газоочистки – 10%														
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	CuO	C ₂ O ₅	P ₂ O ₅	MnO	п.п.п.
45,6	19,9	8,0	2,6	1,03	0,126	1,344		1,12		0,31	0,01	2,1	0,212	16,67
Химический состав керамических масс на основе: отходы обогащения – 50 %, ил – 40 %, отходы газоочистки – 10 %														
41,7	17,32	8,5	3,1	1,06	0,105	1,37		0,98		0,31	0,01	2,8	0,21	21,67

Введение отходов обогащения ильменитовой руды совместно с Na-Fe-содержащими отходами газоочистки способствует формированию прочного керамического черепка в процессе образования при пониженных температурах между частицами тонких фракций новообразований в виде силикатов, алюминатов и железоалюмосиликатов кальция (рис. 2.63) [197].

3.2.2 Пористость

Кирпич полусухого прессования имеет меньшую морозостойкость, чем изделия пластического формования, что является результатом первоначальной структуры, получаемой в процессе формования [4].

Поэтому для получения изделий с повышенной морозостойкостью должна быть создана структура с рациональной пористостью и достаточным количеством замкнутых пор. Также воздействие факторов окружающей среды на строительные конструкции приводит к ухудшению их внешнего вида, ускоряет процессы старения и разрушения. Миграция воды приводит к образованию высолов на поверхности изделий, что не только ухудшает внешний вид, но и является причиной разрушения кладки [223, 224].

Одним из факторов высокой морозостойкости и долговечности конструкций является структура пористости керамического черепка, так как именно соотношение количества безопасных пор (менее 1 мкм) и опасных пор (1-200 мкм) определяет сопротивление стенового материала попеременному замораживанию и оттаиванию [225].

Для определения причин высокой прочности и морозостойкости F 35, а также влияния температуры обжига на количество пор были проведены исследования пористости образцов следующего сырьевого состава, мас. %: отходы обогащения ильменитовой руды – 50; ил – 40; Na-Fe-содержащий компонент отход газоочистки – 10 (предел прочности при сжатии – 20 МПа, средняя плотность – 1300 кг/м³) [196]. Результаты исследования представлены в таблицах 3.14, 3.15 и на рисунках 3.8, 3.9.

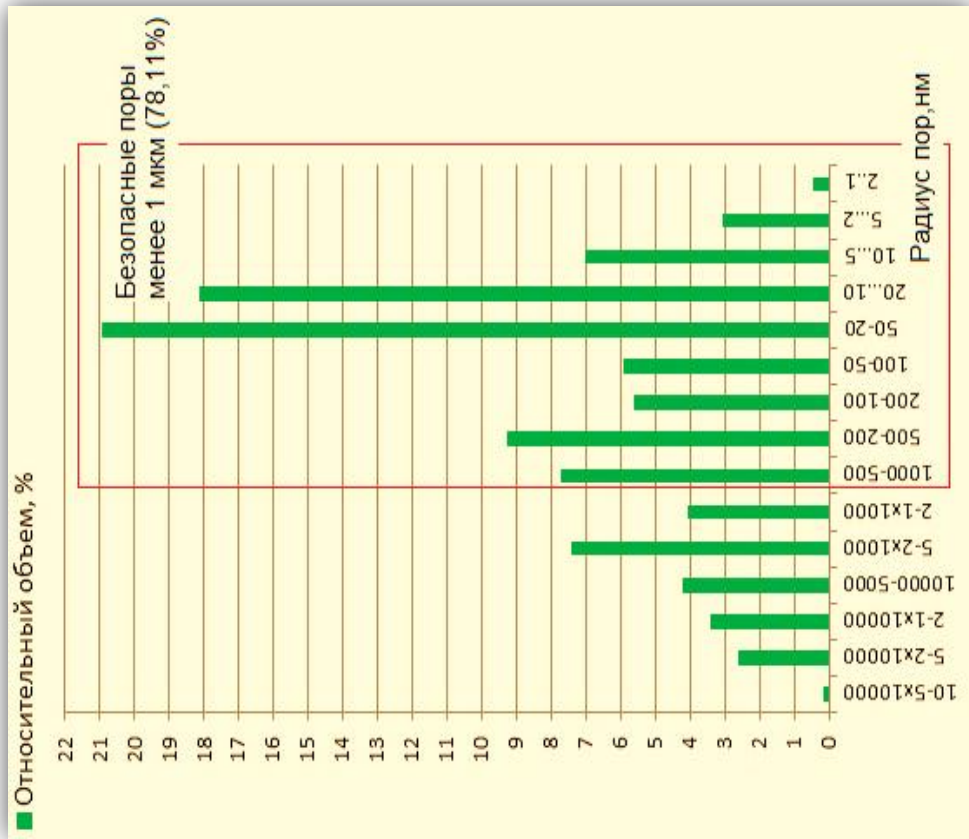


Рис. 3.9. Относительный объем пор в соответствии с радиусом для образцов, обожженных при температуре 850 °C

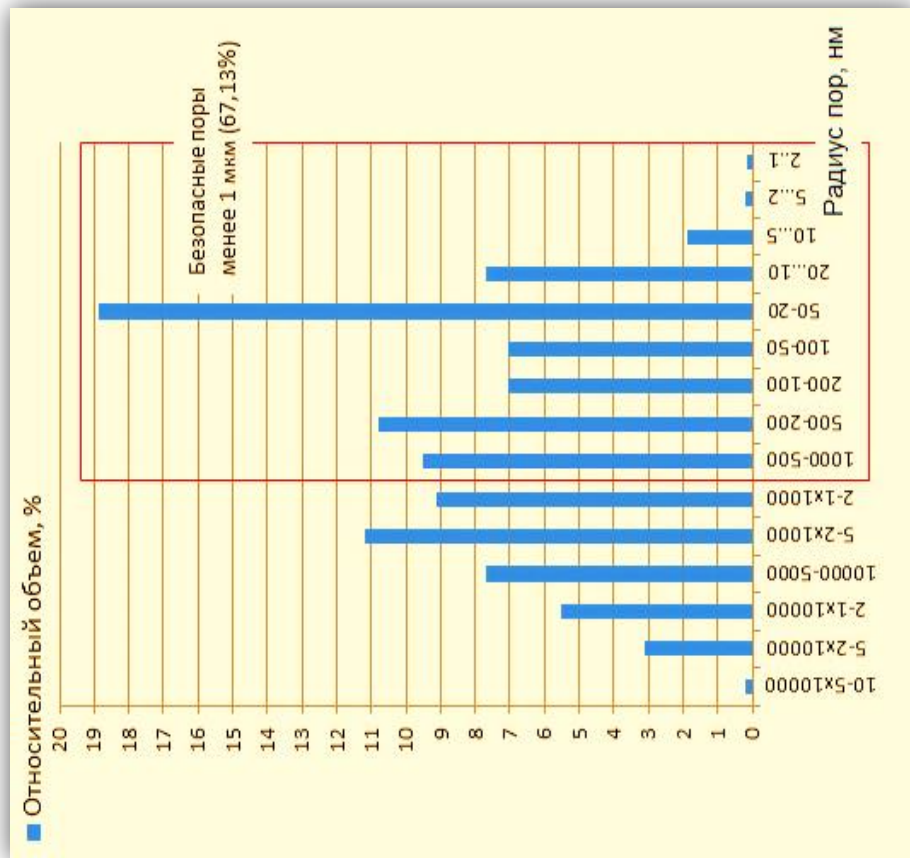


Рис. 3.8. Относительный объем пор в соответствии с радиусом для образцов, обожженных при температуре 800 °C

Таблица 3.14

**Исследование пористости образца стеновой керамики,
обожженного при температуре 800 °С**

Радиус пор, нм	Удельный объём, cc/g	Относительный объём, cc/g	Относительный объём, %	Удельная поверхность, м ² /г	Относительная поверхность, м ² /г
100000–50000	0,00057	0,00057	0,18	0,0	0,0
50000–20000	0,01050	0,00993	3,09	0,0007	0,0007
20000–10000	0,02829	0,01779	5,53	0,0034	0,0027
10000–5000	0,05307	0,02479	7,70	0,0107	0,0074
5000–2000	0,08912	0,03605	11,2	0,0345	0,0238
2000–1000	0,11854	0,02942	9,14	0,0786	0,044
1000–500	0,14910	0,03056	9,50	0,1676	0,089
500–200	0,18382	0,03472	10,79	0,3903	0,2227
200–100	0,20653	0,02271	7,06	0,7142	0,3239
100–50	0,22923	0,02271	7,06	1,3811	0,6669
50–20	0,28988	0,06064	18,85	5,4597	4,0786
20–10	0,31466	0,02479	7,70	8,7747	3,3149
10–5	0,32072	0,00605	1,88	10,3462	1,5716
5–2	0,32129	0,00057	0,18	10,5949	0,2486
2–1	0,32176	0,00047	0,15	11,0786	0,4837

Таблица 3.15

**Исследование пористости образца стеновой керамики,
обожженного при температуре 850 °С**

Радиус пор, нм	Удельный объём, cc/g	Относительный объём, cc/g	Относительный объём, %	Удельная поверхность, м ² /г	Относительная поверхность, м ² /г
100000–50000	0,00048	0,00048	0,18	0,0	0,0
50000–20000	0,00737	0,00689	2,6	0,0005	0,0005
20000–10000	0,01636	0,00900	3,4	0,0018	0,0013
10000–5000	0,02756	0,01120	4,23	0,0049	0,0032
5000–2000	0,04718	0,01962	7,41	0,019	0,014
2000–1000	0,05799	0,01081	4,08	0,0354	0,0164
1000–500	0,07847	0,02048	7,73	0,0967	0,0614
500–200	0,10306	0,02459	9,28	0,2533	0,1566
200–100	0,11789	0,01483	5,6	0,4665	0,2132
100–50	0,13349	0,01560	5,89	0,9203	0,4537
50–20	0,18890	0,05541	20,92	5,0026	4,0824
20–10	0,23694	0,04804	18,14	11,5387	6,5361
10–5	0,25550	0,01856	7,01	16,5405	5,0018
5–2	0,26364	0,00813	3,07	21,398	4,8575
2–1	0,26488	0,00124	0,47	22,6901	1,2921

С увеличением температуры обжига образцов с 800 до 850 °С происходит увеличение количества безопасных пор с 63,17 % и до

78,11 %, как это четко видно на рисунках 3.8, 3.9. Результаты исследований показали, что средний размер пор составляет 0,02; 0,05; 0,2; 0,5 мкм. Незначительное количество опасных и резервных пор подтверждено данными ртутной порометрии.

Образование пор наноразмеров в стеновой керамике на основе керамической системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий компонент (отход газоочистки)» связано с дисперсностью исходного сырья, а подплавление частиц тонких фракций керамических масс обеспечивает плотную закрытую упаковку, необходимую морозостойкость и высокие прочностные показатели [196].

3.3 Исследование системы «суглинок – ил – Na-Fe-содержащие отходы газоочистки»

Исследуя красно-бурые и лессовидные суглинки Сурско-Покровского месторождения, установили, что они отличаются малым содержанием оксида алюминия 7,01–8,61 %, оксида железа 2,15–3,3 %, содержание SiO_2 составляет 63,4–70,2 %, характеристика представлена в таблицах 2.1, 2.4–2.7 и на рисунках 2.9–2.12 [219, 220]. Поэтому для улучшения их свойств целесообразно производить механическое диспергирование сырья, а при одновременном введении Na-Fe-содержащего компонента также будет иметь место химическая активация. На этих суглинках нами были исследованы две комплексно активированные системы: «суглинок (лессовидный) – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий компонент (красный шлам)» и «суглинок (смесь лессовидного и красно-бурого суглинка) – ил – Na-Fe-содержащий компонент (продукт газоочистки)»

Были исследованы двух- и трехкомпонентные сырьевые смеси с использованием в качестве глинистого компонента природного суглинистого сырья, часть которого подвергалась диспергированию, совместно с Na-Fe-

содержащим отходом газоочистки предприятия «Интерпайп» с последующим добавлением ила [179, 198, 222, 226]. Эффективность использования побочных продуктов производства оценивалась по показателям прочности, плотности и водопоглощения, полученным после обжига керамического материала.

Подготовка сырьевых компонентов осуществлялась следующим образом: природное глинистое сырье – в соответствии с ГОСТ 21216.0-93 «Сырье глинистое. Общие требования к методам анализа», часть которого (25–30 %) подвергалась диспергированию с или без Na-Fe-содержащего компонента; ил подвергали предварительному измельчению в мельнице, затем просеивали через сито № 1.

Керамическую массу готовили из сухих компонентов, взятых в определенном соотношении. К тщательно перемешанным материалам добавляли воду, необходимую для обеспечения нормальной формовочной влажности в пределах от 16 до 18 %. Из полученной массы формовали образцы, высушивали в сушилке при температуре 105–110 °С и обжигали в печи при температуре 800–870 °С [226].

С целью установления оптимального соотношения сырьевых компонентов и сокращения количества опытов в работе был применен симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента. За исходные параметры было принято содержание компонентов сырьевой смеси: X_1 – глинистый компонент; X_2 – ил; X_3 – Na-Fe-содержащий отход газоочистки предприятия «Интерпайп». За выходные параметры приняты: предел прочности при сжатии после обжига материала при температуре 800, 850 и 870 °С, а также показатели средней плотности полученного материала [198, 222, 226].

Матрица планирования эксперимента и значения выходных параметров представлена в таблице 3.14.

Таблица 3.14

Матрица планирования и выходные параметры

Содержание компонентов в кодированном масштабе			Натуральное содержание компонентов, % по массе			Предел прочности при сжатию материала, МПа, после обжига при температуре, °С:			Средняя плотность, г/см ³
						800	850	870	
1	0	0	90	10	0	7,9	8,5	8,7	1,46
0	1	0	80	20	0	6,91	7,15	7,6	1,40
0	0	1	80	10	10	8,44	9,82	11,9	1,52
0,5	0,5	0	85	15	0	7,1	7,32	7,84	1,42
0,5	0	0,5	85	10	5	8,53	10,28	12,79	1,49
0	0,5	0,5	80	15	5	7,5	9,1	10,51	1,47
0,333	0,333	0,333	83,3	13,3	3,33	7,53	8,7	9,65	1,46

По данным таблицы 3.14 по формулам были рассчитаны коэффициенты влияния и получены математические модели, адекватно описывающие зависимости предела прочности на сжатие и средней плотности стеновой керамики, полученной при температурах 800, 850 и 870 °С при изменении ее состава:

$$R_{сж}^{800^{\circ}C} = 7,9 X_1 + 6,91 X_2 + 8,44 X_3 - 1,22 X_1 X_2 + 1,44 X_1 X_3 - 0,7 X_2 X_3 - 4,5 X_1 X_2 X_3.$$

$$R_{сж}^{850^{\circ}C} = 8,5 X_1 + 7,15 X_2 + 9,82 X_3 - 2,02 X_1 X_2 + 4,48 X_1 X_3 + 2,46 X_2 X_3 - 9,09 X_1 X_2 X_3.$$

$$R_{сж}^{870^{\circ}C} = 8,7 X_1 + 7,6 X_2 + 11,9 X_3 - 1,24 X_1 X_2 + 9,96 X_1 X_3 + 3,04 X_2 X_3 - 28,53 X_1 X_2 X_3.$$

$$\rho = 1,46 X_1 + 1,40 X_2 + 1,52 X_3 - 0,04 X_1 X_2 + 0,04 X_2 X_3.$$

По полученным моделям построены диаграммы «состав – прочность при сжатии», приведенные на рисунках 3.10–3.12, а также диаграмма «состав – средняя плотность» (рис. 3.13).

Анализируя полученные результаты исследований, видим, что увеличение в составе керамической массы железосодержащего отхода до 10 % и уменьшение содержания ила (менее 15 %), приводит к возрастанию прочностных показателей и средней плотности [198].

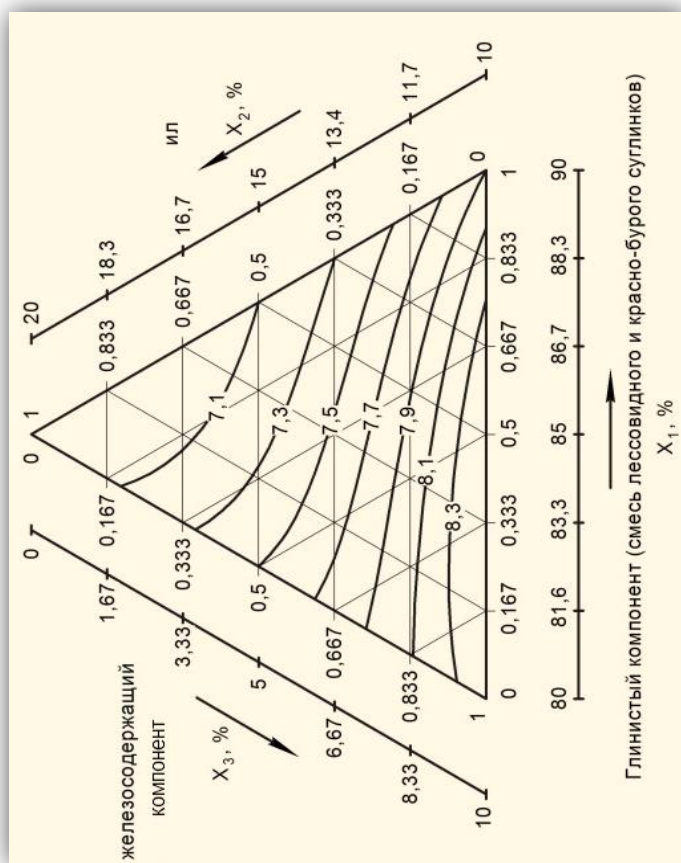


Рис. 3.10. Диаграмма состояния «состав – предел прочности при сжатии» для материала, полученного при температуре обжига 800 °С

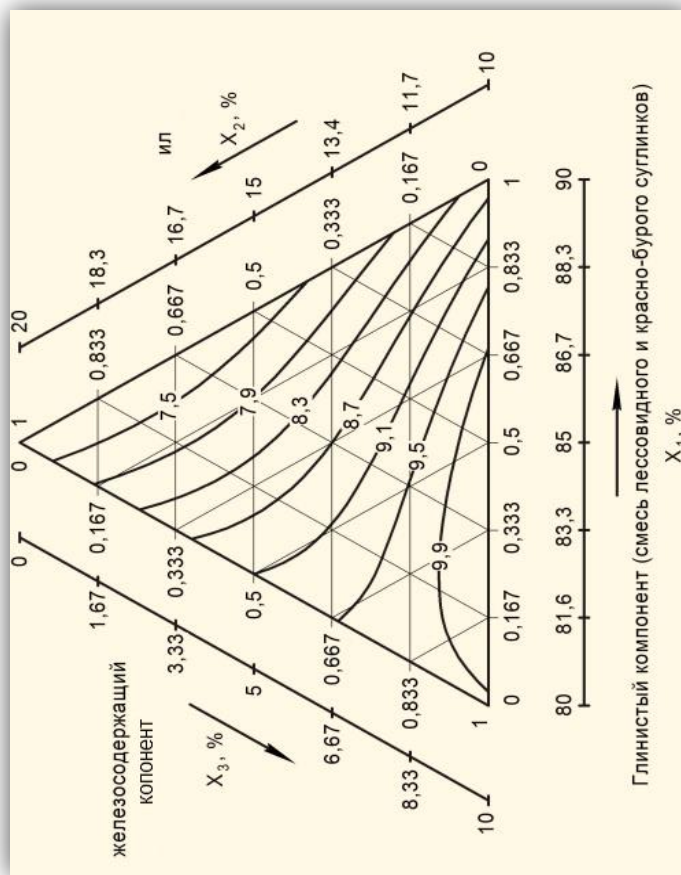


Рис. 3.11. Диаграмма состояния «состав – предел прочности при сжатии» для материала, полученного при температуре обжига 850 °С

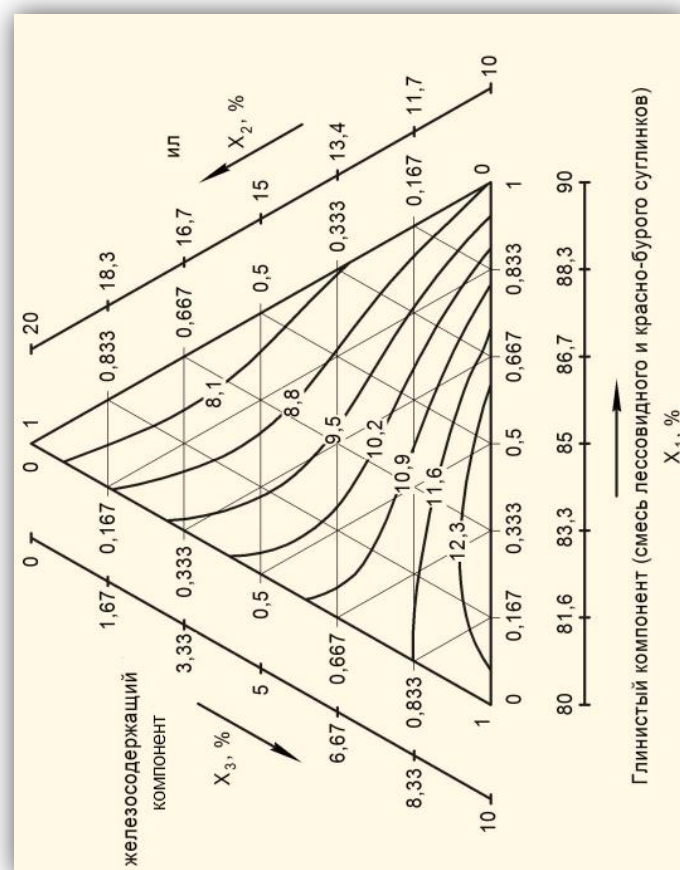


Рис. 3.12. Диаграмма состояния «состав – предел прочности при сжатии» для материала, полученного при температуре обжига 870 °С

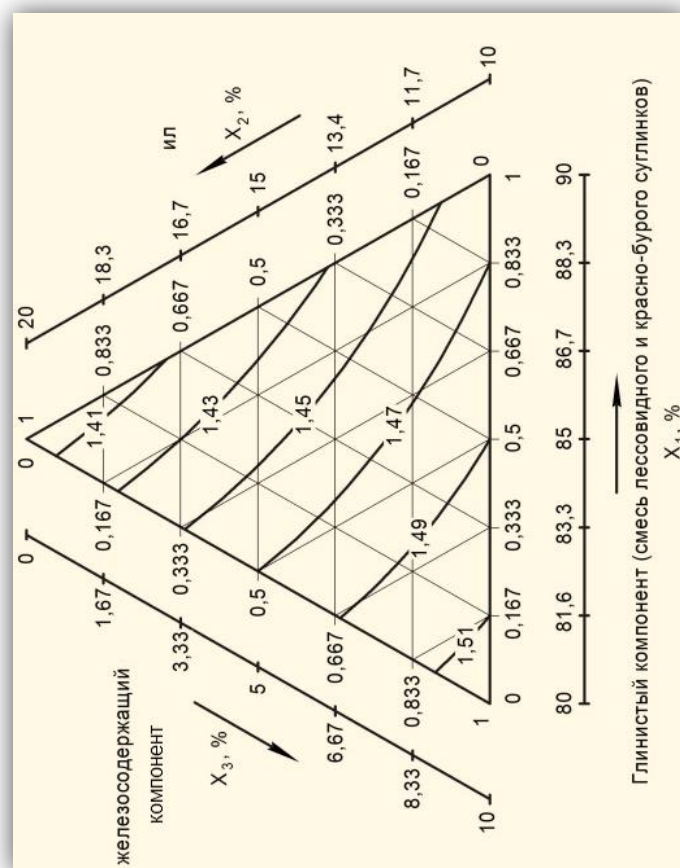


Рис. 3.13. Диаграмма состояния «состав – средняя плотность» для материала, полученного при температуре обжига 870 °С

Так, для керамических масс, обожженных при температуре 800, 850 и 870 °С, прочность при сжатии увеличивается соответственно с 6,91 до 8,53 МПа, с 7,15 до 10,28 МПа и с 7,6 до 12,79 МПа. Плотность возрастает с 1,42 до 1,52 кг/м³. Дальнейшее увеличение содержания ила приводит к снижению плотности и прочностных показателей и увеличению водопоглощения.

В результате проведенных исследований рентгенофазового анализа (проводились на рентгенодифрактометре Philips PW1820) и особенностей макро- и микроструктуры (проводились на нагревательном микроскопе PHILIPS XL 30 ESEM FEG/Нидерланды, а также на микроскопе Selmi РЭМ-106 И) (рис. 3.14–3.18) были установлены особенности формирования структуры материала, полученного путем обжига при температуре 850 °С [198].

В начальный период обжига в результате выгорания органических примесей в материале создается окислительная среда, способствующая переходу FeO в Fe₂O₃ и снижению температуры образования расплава в контактных зонах за счет возникновения низкотемпературных эвтектик. Появление расплава при взаимодействии соединений натрия и железа с частицами кремнезема различного уровня, а также дегидратированными и глинистыми частицами обеспечивает интенсификацию процессов спекания.

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 3.14) в образцах было установлено присутствие: кварца SiO₂; гематита Fe₂O₃; кальциевого альбита (Na_{0,84}Ca_{0,16})Al_{1,16}Si_{2,84}O₈; микроклина K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,01}Si_{2,99}O₈; ферросилита Mg_{0,318}Fe_{0,666}Ca_{0,016}SiO₃; энстатита Fe_{0,155}Mg_{0,845}SiO₃; магнетита Fe₃O₄.

На рисунках 3.15, 3.16 представлена макро- и микроструктура образцов, состоящих из двух- и трехкомпонентных керамических масс.

С применением частично диспергированного природного суглинистого сырья совместно с железосодержащим отходом и применением ила можно получить предел прочности при сжатии, соответствующий марке 125.

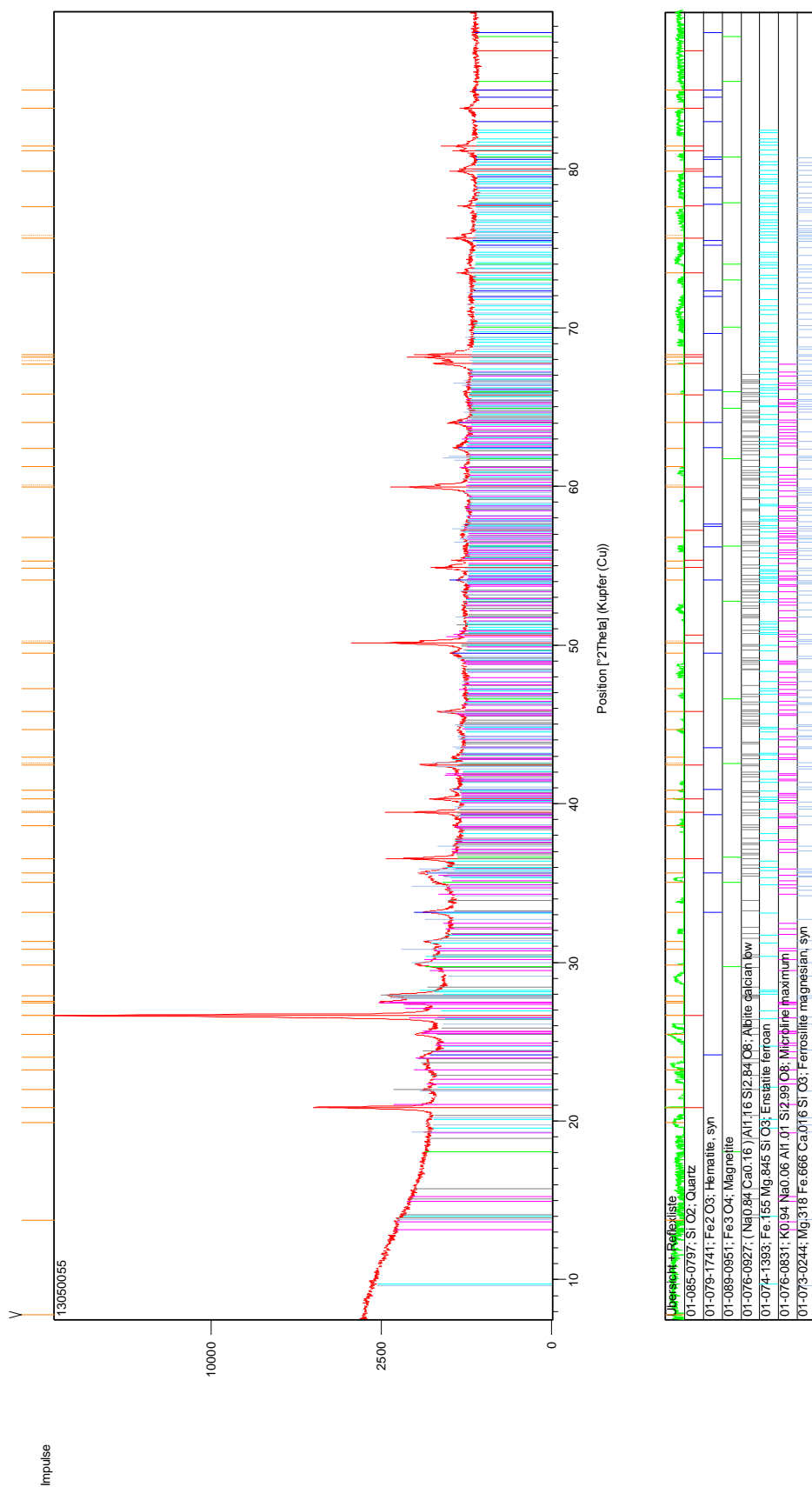


Рис. 3.14. Дифрактограмма образца стеновой керамики, полученного обжигом при температуре 850 °С, следующего сырьевого состава, мас. %: лессовидный и красно-бурый суглинок (1:1) – 85; ил – 10; Na-Fe-содержащий компонент отход газоочистки – 5

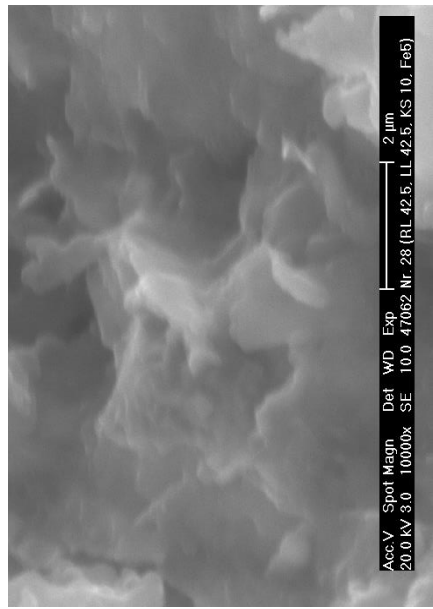
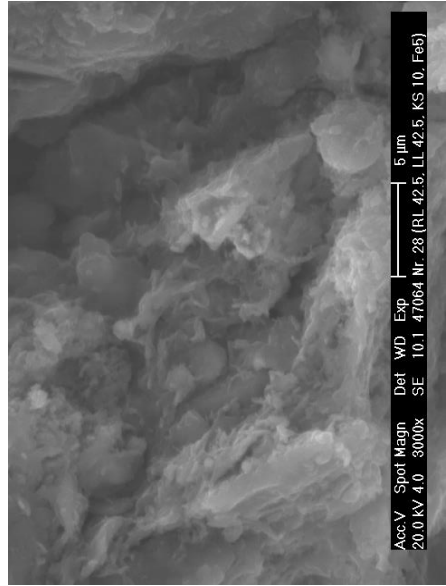
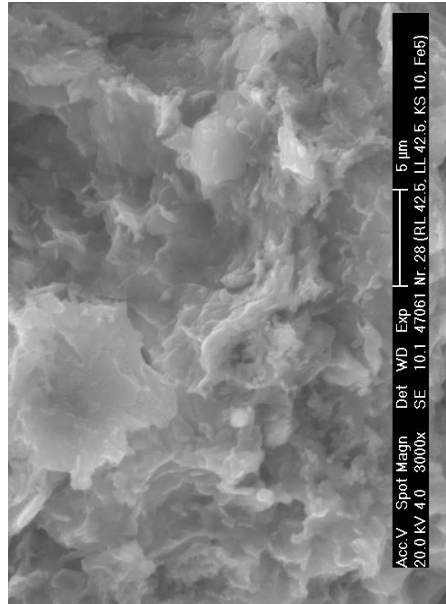


Рис. 3.15. Микроструктура образцов, обожженных при температуре 850 °С, состоящих из мас. %: смеси лессовидного и красно-бурого суглинка – 85; ила – 10; Na-Fe-содержащего отхода газоочистки – 5

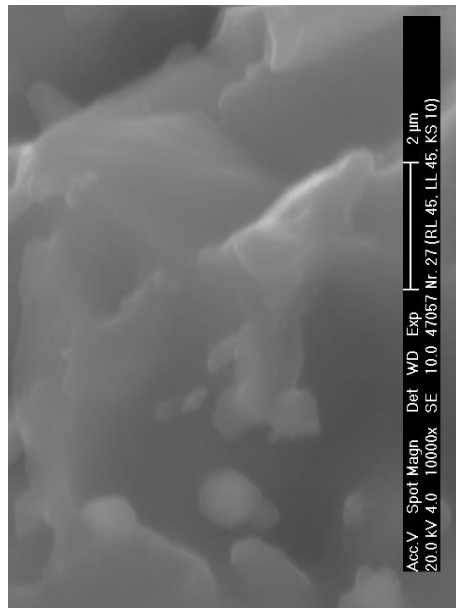
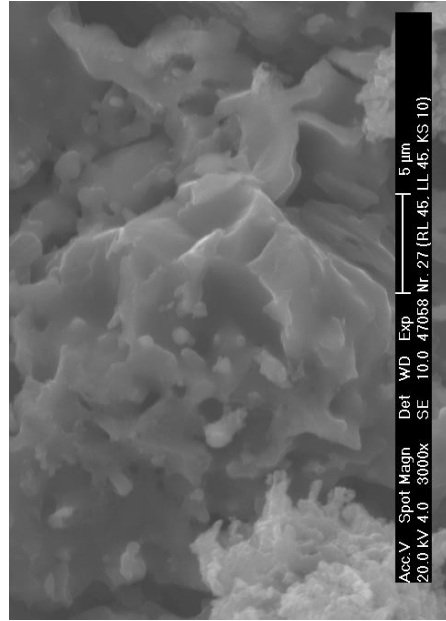
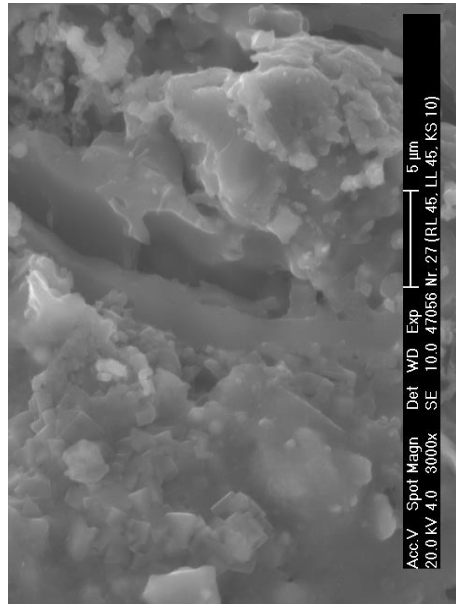


Рис. 3.16. Микроструктура образцов, обожженных при температуре 850 °С, следующего сырьевого состава, мас. %: смесь лессовидного и красно-бурого суглинка – 90; ил – 10

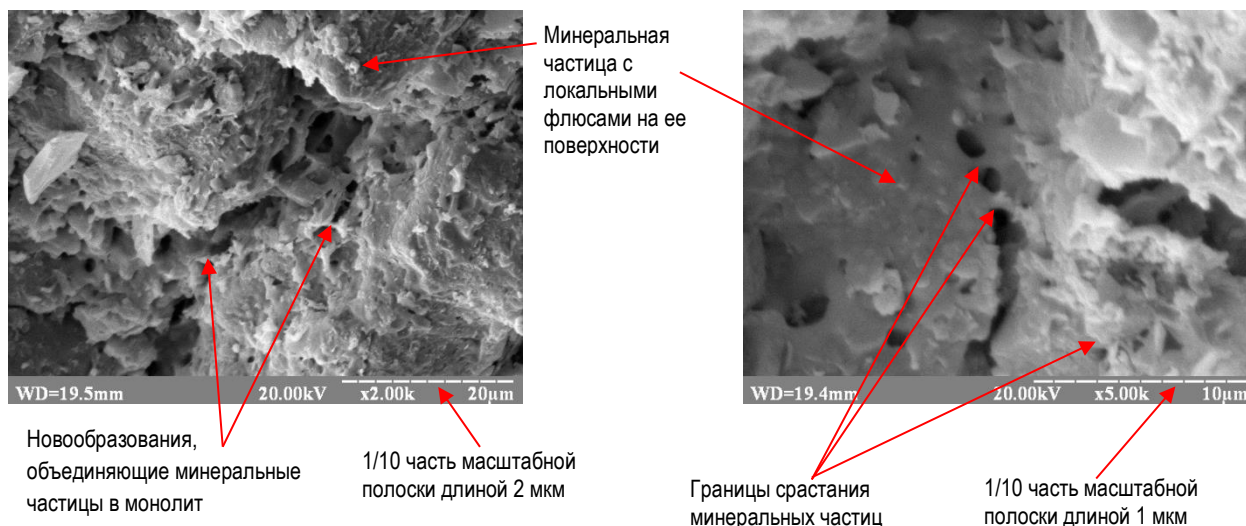


Рис. 3.17. Микроструктура образцов, обожженных при температуре 870 °С, следующего сырьевого состава, мас. %: смесь лессовидного и красно-бурого суглинка – 90; ил – 10

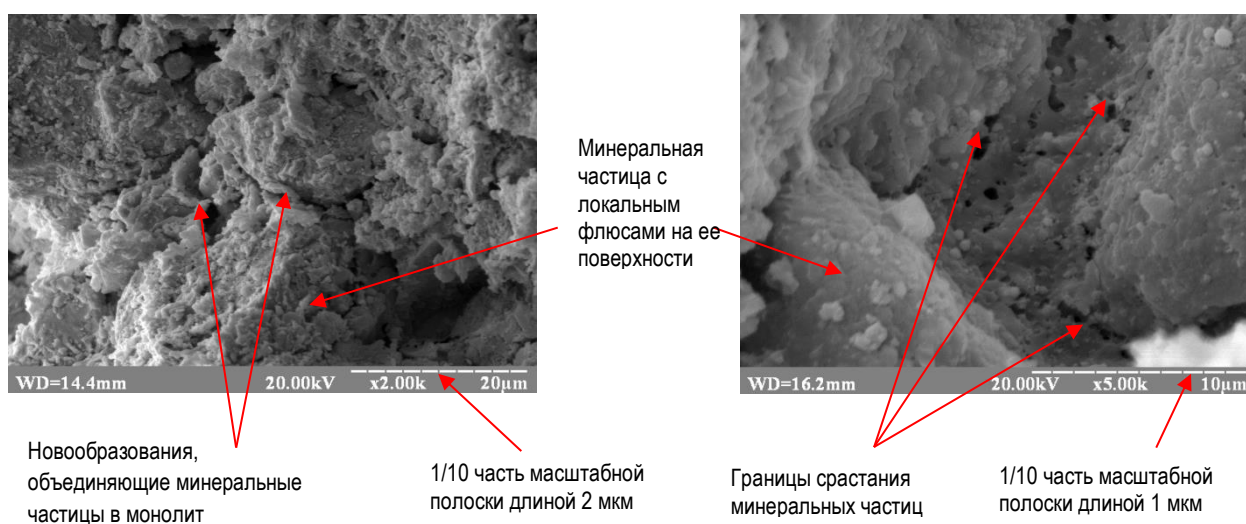


Рис. 3.18. Микроструктура образцов, обожженных при температуре 870 °С, состоящих из мас. %: смеси лессовидного и красно-бурого суглинка – 85; ила – 10; Na-Fe-содержащего отхода газоочистки – 5

3.4 Исследование системы «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам»

Далее нами были проведены исследования с использованием: в качестве глинистого компонента лессовидного суглинка (табл. 2.1, 2.6, 2.7, рис. 2.11, 2.12) [219, 220, 227], отходов углеобогащения Центральной обогатительной фабрики г. Павлоград (табл. 2.1, 2.8, рис. 2.13, 2.14) [174, 220] и в качестве Na-Fe-содержащего компонента использовался красный шлам Запорожского алюминиевого комбината (табл. 2.1, 2.9, рис. 2.15, 2.16) [105, 115, 172, 173, 179, 220]. Отходы углеобогащения содержат недостаточное количество глинистых частиц. Поэтому в наших исследованиях отходы углеобогащения смешивали с механоактивированным суглинком.

Из полученной сырьевой смеси с влажностью 16,7 % формовали образцы, которые обжигали при 800 и 870 °С, а затем определяли прочность [222, 228]. Проведенными исследованиями выявлено, что с увеличением содержания суглинка с 10 до 30 % прочность и средняя плотность образцов увеличивается, а при большем содержании – снижается

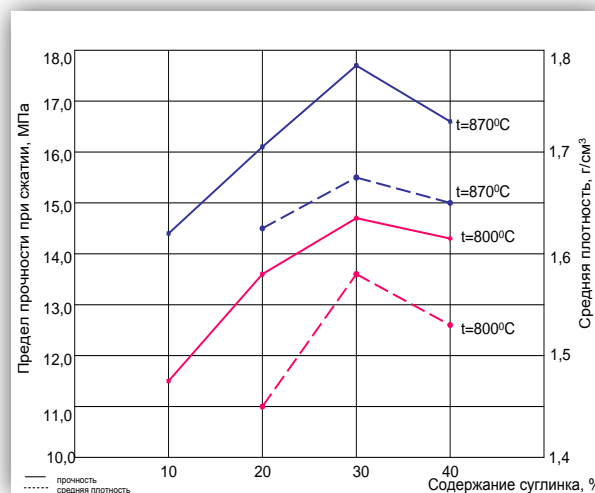


Рис. 3.19. Прочность и средняя плотность кирпича в зависимости от содержания механоактивированного суглинка

(рис. 3.19). Таким образом, оптимальное содержание суглинка в сырьевой смеси из отходов углеобогащения и суглинка составляет 30 % [222, 228].

В соответствии с рабочей гипотезой, часть суглинка при его механической активации помолом заменяли красным шламом, содержащим катионы железа и натрия. Присутствие водорастворимых солей натрия в процессе помола создавало щелочную среду, что интенсифицировало

диспергирование и намола большего количества коллоидных частиц [174]. Помол проводился в течение 2 ч при влажности суспензии 40 %. Полученная суспензия смешивалась с высушенными и частично механически активированными в бегунах отходами углеобогащения. Образцы обжигались при температуре 870 °С, а затем испытывались на прочность [222, 228].

Для определения влияния содержания в сырьевой смеси отходов углеобогащения суглинка и красного шлама на прочность и среднюю плотность, использовалось симплекс-решетчатое математическое планирование эксперимента [229]. За исходные параметры было принято содержание компонентов: X_1 – содержание отходов углеобогащения ЦОФ, X_2 – суглинка, X_3 – красного шлама. Содержание отходов углеобогащения варьировалось в пределах от 70 до 90 %, суглинка 10–30 %, красного шлама 0–20 % [228]. Матрица планирования эксперимента и выходные параметры образцов приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15

Матрица планирования и выходные параметры материала

Содержание компонентов в кодированном масштабе			Натуральное содержание компонентов, % по массе			Предел прочности при сжатии материала, МПа, после обжига при температуре 870 °С
1	0	0	90	10	0	14,4
0	1	0	70	30	0	17,8
0	0	1	70	10	20	20,2
0,5	0,5	0	80	20	0	16,1
0,5	0	0,5	80	10	10	19,6
0	0,5	0,5	70	20	10	24,7
0,333	0,333	0,333	71,7	21,7	6,66	20,8

По данным таблицы 3.15 по стандартным формулам были рассчитаны коэффициенты влияния для исследуемых сырьевых составов. По результатам планирования и проведения эксперимента получена математическая модель,

адекватно описывающая зависимость прочности при сжатии стеновой керамики при изменении ее состава:

$$R_{\text{сж}} = 14,4 X_1 + 17,8 X_2 + 20,2 X_3 + 9,2 X_1 X_3 + 22,8 X_2 X_3 - 6X_1 X_2 X_3.$$

По полученной модели построена диаграмма «состав – прочность при сжатии» образцов керамического материала, полученного после обжига при 870 °С (рис. 3.20). На диаграмме видно, что наибольшая прочность для трехкомпонентных керамических масс достигается при следующем содержании компонентов, мас. %: отходы углеобогащения – 70; суглинок – 20; красный шлам – 10, а для двухкомпонентных керамических масс при содержании компонентов, мас. %: отходы углеобогащения – 80; суглинок – 20. По разработанным составам получены патенты на полезные модели [230, 231].

Рассмотрим сечение диаграммы «состав – прочность» (рис. 3.20) при постоянном содержании отходов углеобогащения – 70 %, проходящее через состав с максимальной прочностью (рис. 3.21). На диаграмме видно, что с увеличением содержания красного шлама с 0 до 10 % прочность обожжённого образца повышается. Это связано с увеличением содержания коллоидных частиц в сырьевой смеси, полученных как за счет активации, так и за счет повышения в ней содержания катионов железа, связывающих частицы кремнезема, глинозема и алюмосиликатов.

Снижение прочности образца после обжига при увеличении содержания красного шлама связано как с увеличением толщины прослойки железосодержащих соединений и ослаблением взаимодействия в контактных зонах, так и за счет большей усадки в процессе обжига, приводящей к появлению большего количества дефектов в контактных зонах.

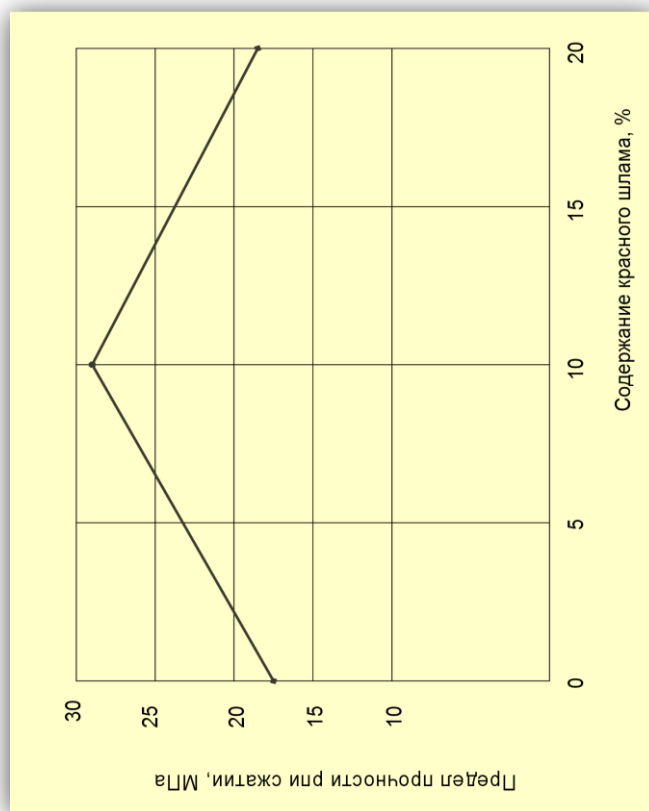


Рис. 3.21. Зависимость предела прочности при сжатии материала от содержания красного шлама

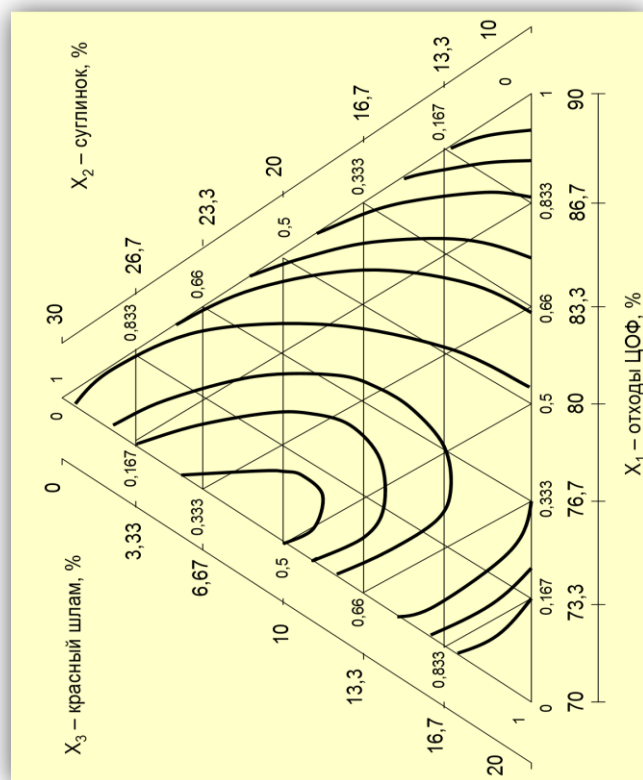


Рис. 3.20. Диаграмма состояния «состав – предел прочности при сжатии» образцов стеновой керамики исследуемой системы

Исходя из дилатометрических исследований сырца следующего сырьевого состава, мас. %: отходов углеобогащения ЦОФ – 70; суглинок – 20; красный шлам – 10, проводили исследования по определению продолжительности изотермической выдержки при температуре обжига 870 °С, нагрев до 220 °С с выдержкой 1 ч для удаления всех видов воды до адсорбционной, подъем до 600 °С с выдержкой 1 ч для выгорания углеводородных соединений. Подъем температуры до 870 °С с изотермической выдержкой 0,5; 1; 1,5 часа. Результаты проведенных исследований (табл. 3.16) свидетельствуют о том, что оптимальной является изотермическая выдержка в течение 1 часа.

Таблица 3.16

Результаты исследований

Продолжительность изотермической выдержки, ч	Предел прочности при сжатии, МПа	Средняя плотность, кг/м ³
0,5	28,4	1500
1,0	31,6	1450
1,5	27,8	1420

Оптимальной продолжительностью изотермической выдержки для образцов из комплексно активированного сырья является выдержка продолжительностью 1 ч, которая и принята при обжиге образцов. При этом в образцах отсутствуют следы недожога и пережога.

Исследованием структуры керамического материала из комплексно активированной сырьевой смеси выявлены особенности формирования структуры, отличающейся минеральным составом и размером дисперсных частиц и их расположением.

В начальный период спекания при сгорании углерода и низком давлении кислорода в материале создается восстановительная среда, способствующая переходу оксидов железа в закисную форму и снижению температуры плавления расплава в контактных зонах за счет возникновения низкотемпературных эвтектик в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}-\text{SiO}_2$,

$\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Появление расплава при взаимодействии с частицами кремнезема различного уровня, а также дегидратированными и деламинарованными глинистыми частицами с реакционноспособными соединениями натрия и железа обеспечивает интенсификацию процессов спекания.

Исследования рентгенофазового анализа проводились в соответствии с ДСТУ Б А.1.1-8-94 на дифрактометре ДРОН-4 с фокусировкой по Бреггу–Брентанно, расшифровка выполнялась по справочным данным «WWW-МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов» [232]. Результаты приведены на рисунках 3.22, 3.23 [228]. Данные рентгенофазового анализа показывают, что в образцах из механоактивированной керамической массы (отходы углеобогащения – 80 %, суглинок – 20 %), обожжённых при 870 °С, присутствует больше кремнезема, чем в образцах из комплексно-активированной керамической массы (отходы углеобогащения 70 %, суглинок – 20 %, красный шлам – 10 %), что определено сопоставлением интенсивностей дифракционных максимумов с $d = 0,333\text{--}0,337$ (рис. 3.22, 3.23) [228].

В образцах из механоактивированной смеси (рис. 3.22) значительно меньше присутствуют полевые шпаты, идентифицированные по межплоскостным расстояниям $d = 0,641; 0,405; 0,381; 0,322; 0,288; 0,175; 0,144; 0,142$ нм. Кроме приведенных минералов в этих образцах присутствуют дегидратированные листочки хлорита ($d = 0,769; 0,352; 0,288; 0,205; 0,141; 0,2129$ нм) вносимого отхода углеобогащения, а также дегидратированные листочки гидрослюды (глауконита) ($d = 0,457; 0,369; 0,258; 0,175; 0,163; 0,151$ нм) и в незначительном количестве дегидратированные листочки монтмориллонита ($d = 0,457; 0,262; 0,258; 0,151; 0,148; 0,131; 0,129$ нм) [228].

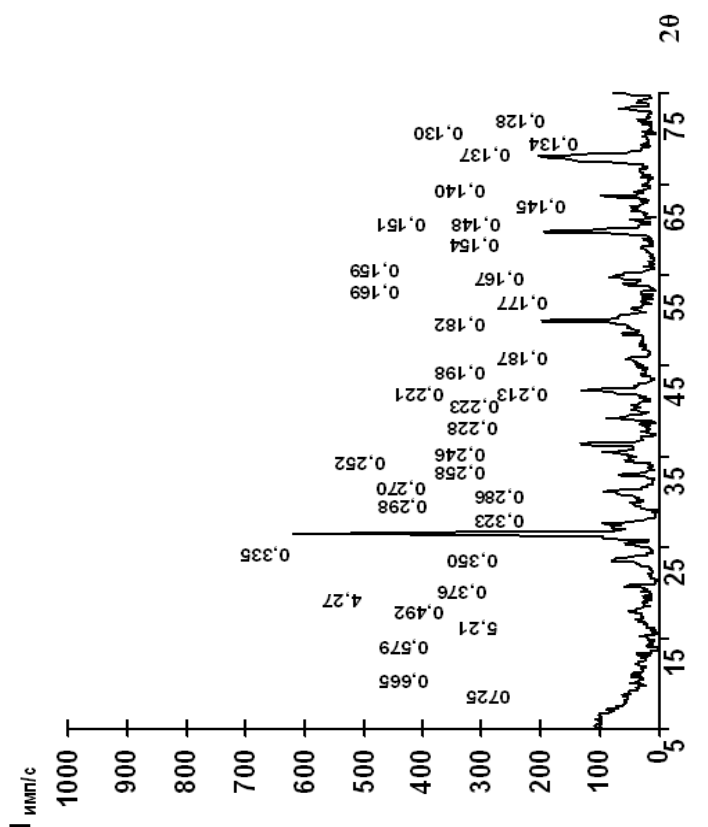


Рис.3.23. Дифрактограмма образца, обожженного при 870 °С, следующего состава, мас. %: отходы углеобогащения – 70; суглинок – 20; красный шлам – 10

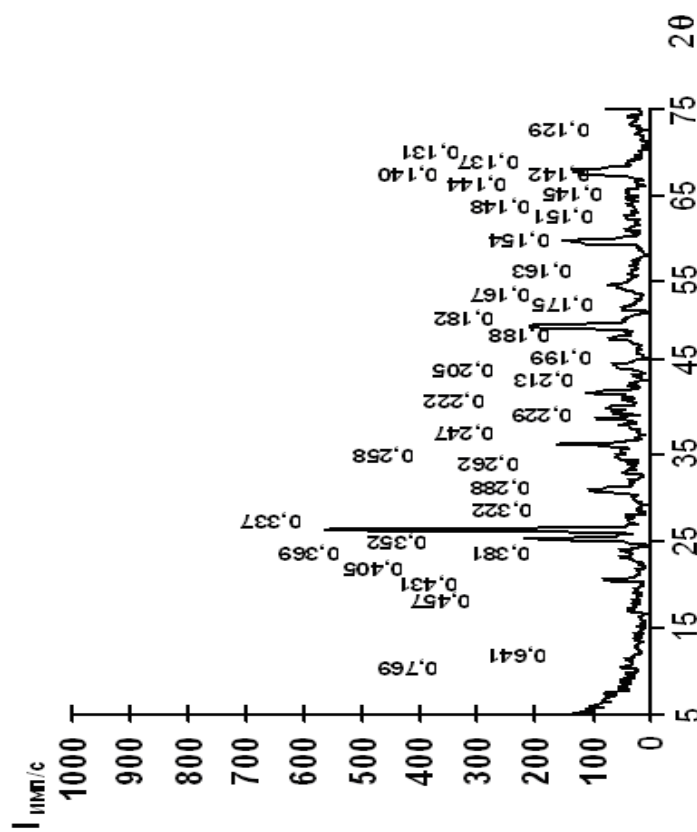


Рис. 3.22. Дифрактограмма образца, обожжённого при 870 °С, следующего состава, мас. %: отходы углеобогащения – 80; суглинок – 20

В образцах из комплексно активированной сырьевой смеси (рис. 3.23) также кроме кварца в больших количествах присутствуют: полевые шпаты ($d = 0,665; 0,376; 0,323; 0,2988; 0,286; 0,177; 0,149$ нм), дегидратированные листочки хлорита ($d = 0,725; 0,492; 0,35; 0,286; 0,14; 0,1308$ нм) и дегидратированные листочки гидрослюды (глауконита) ($d = 0,35; 0,258; 0,151; 0,1289$ нм) (рис. 3.23) [228]. Дополнительно, по сравнению с образцами из механоактивированной сырьевой смеси (рис. 3.22), в образцах из комплексно-активированной смеси присутствуют соединения, содержащие натрий, железо, кварц и глинозем в виде ферросилита ($d = 0,323; 0,298; 0,258; 0,252; 0,229; 0,213; 0,182; 0,169; 0,159; 0,154; 0,14; 0,137; 0,1288$ нм), альмандина $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ ($d = 0,187; 0,1406; 0,120$ нм), эгирина ($d = 0,198; 0,182; 0,167; 0,154; 0,137; 0,134; 0,128$ нм) (рис. 3.23). Это свидетельствует о том, что большее количество кремнезема вступило в реакцию и образовало большее количество соединений в контактных зонах, объединивших в монолит зерна кварца, полевых шпатов, дегидратированных глинистых частиц. Эти соединения представлены ферросилитом, альмандином, эгирином [228].

Структурный анализ проводился при помощи растрового электронного микроскопа Selmi РЭМ-106И, результаты приведены на рисунках 3.24–3.26 [222, 228].

Материал на основе механоактивированной двухкомпонентной керамической массы, состоящей из мас. %: отходов углеобогащения – 80; суглинка – 20, имеет практически однородную структуру, микроструктура материала представлена в основном частицами размером 5–20 мкм, между которыми расположены более мелкие частицы – 0,5–2 мкм (рис. 3.24). Кроме того, в значительном количестве присутствуют более крупные частицы. Материал также пронизан пораами различной конфигурации размером 0,2–10 мкм, образовавшимися в результате выгорания органических соединений, содержащихся в отходах углеобогащения. Частицы размером 10–20 мкм в основном имеют пластинчатую конфигурацию. Частицы размером 0,5–2 мкм

связаны между собой, а также с частицами больших размеров (10–20 мкм) дискретными контактами, объединяющими все частицы в монолит (рис. 3.24, 3.25), эти контакты представляют собой стеклообразные и закристаллизованные соединения легкоплавких эвтектик, а также вероятно, катионы железа [222, 228].

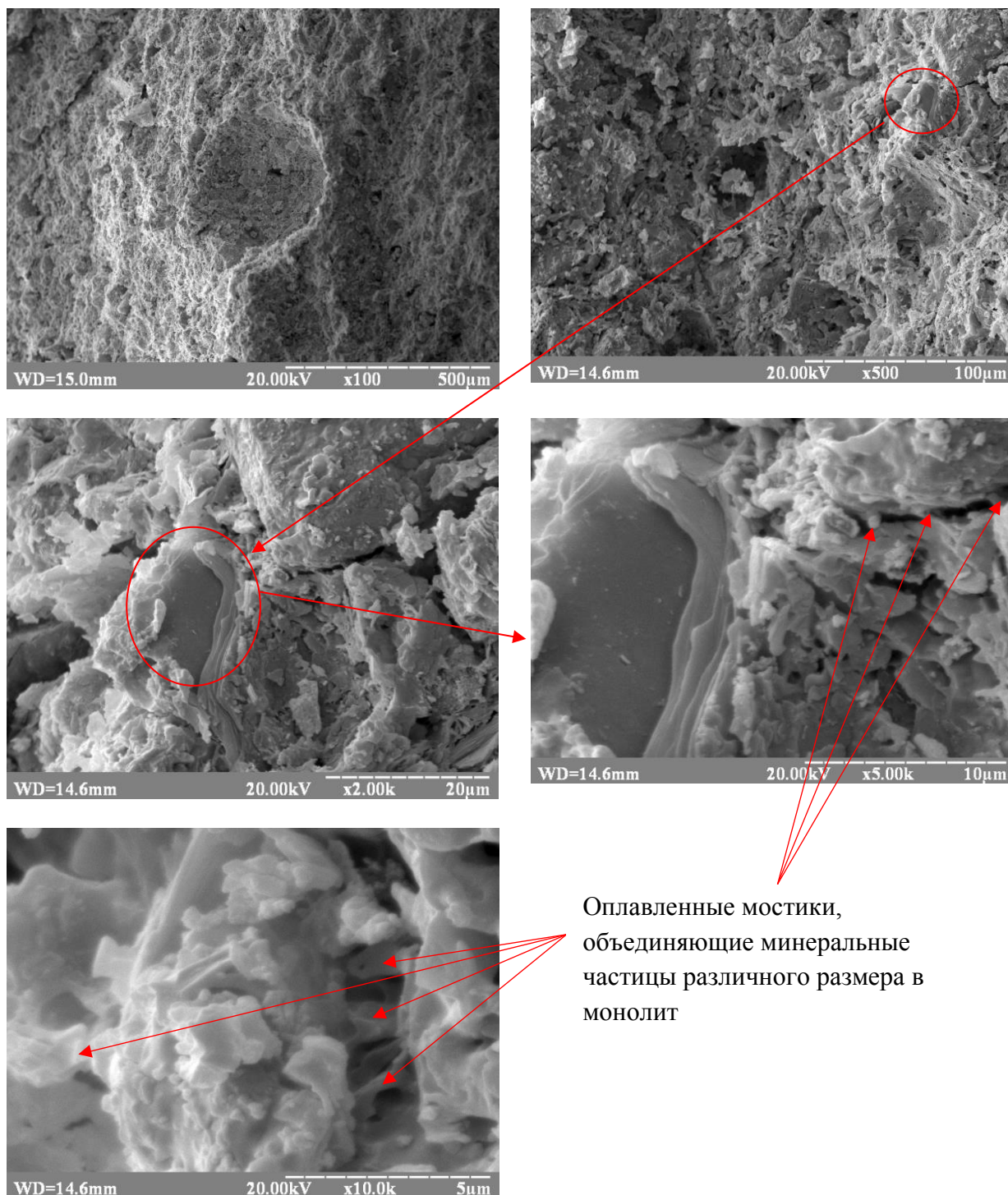


Рис. 3.24. Микроструктура образцов, обожженных при 870 °С, изготовленных на основе механоактивированной двухкомпонентной керамической массы, состоящей из 80 % отходов углеобогащения и 20 % суглинка

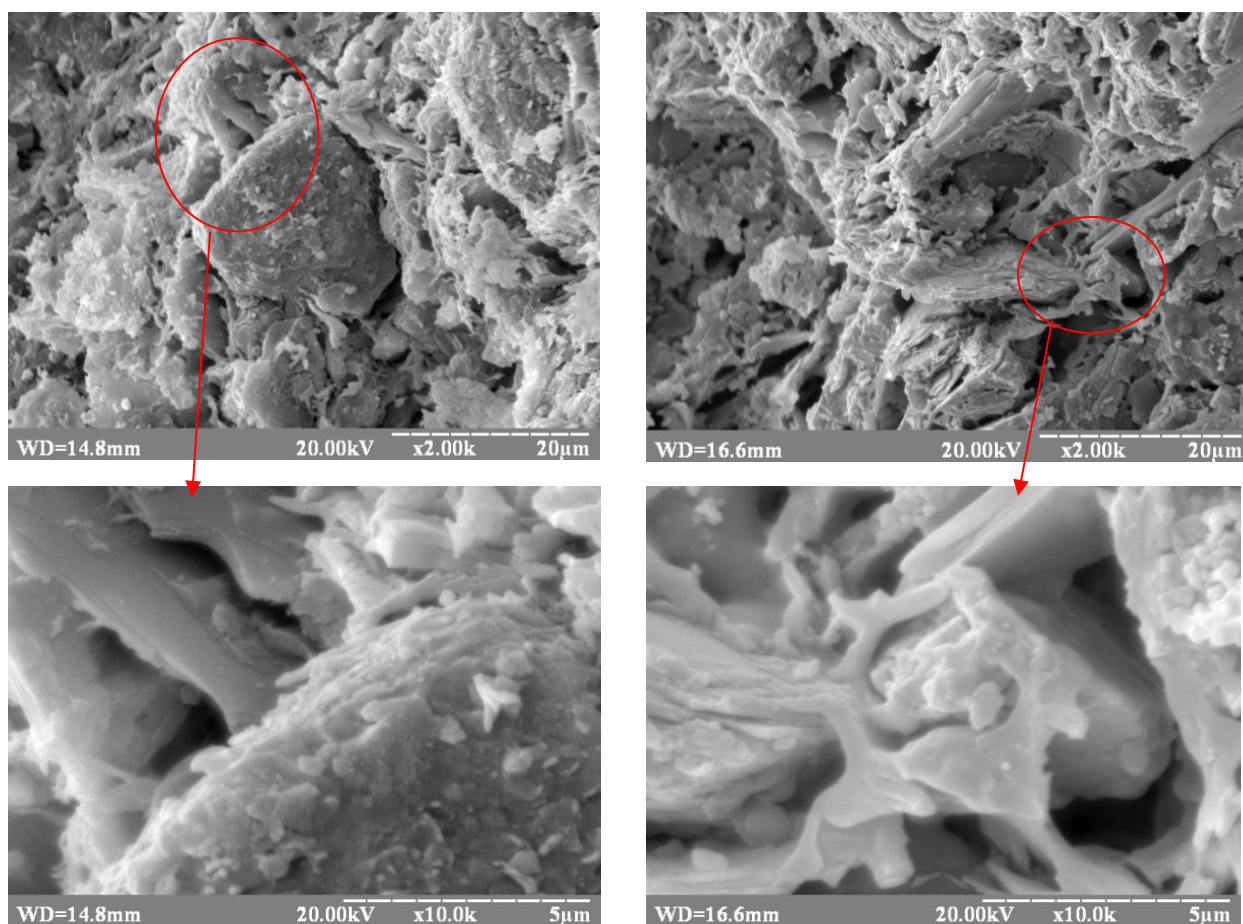


Рис. 3.25. Микроструктура образцов, обожженных при 870 °С, изготовленных на основе механоактивированной двухкомпонентной керамической массы, состоящей из 80 % отходов углеобогащения и 20 % суглинка

Материал из комплексно активированной сырьевой смеси, включающий 70 % отходов углеобогащения, 20 % суглинка, 10 % красного шлама, так же как и материал из механоактивированной сырьевой смеси, включающей 80 % отходов углеобогащения и 20 % суглинка, характеризуется практически однородной структурой (рис. 3.26). Микроструктура материала представлена: пластинками размером 1,5–5 мкм; листочками размером 4–5 мкм; зернистыми микроагрегатами из частиц размером 0,4–1 мкм; микроагрегатами из коллоидных частиц размером 0,15–0,2 мкм. Пластинчатые и листообразные микроагрегаты свидетельствуют о присутствии в структуре материала дегидратированных частиц хлорита и монтмориллонита, а зернистые микроагрегаты – о присутствии дегидратированной слюды [233].

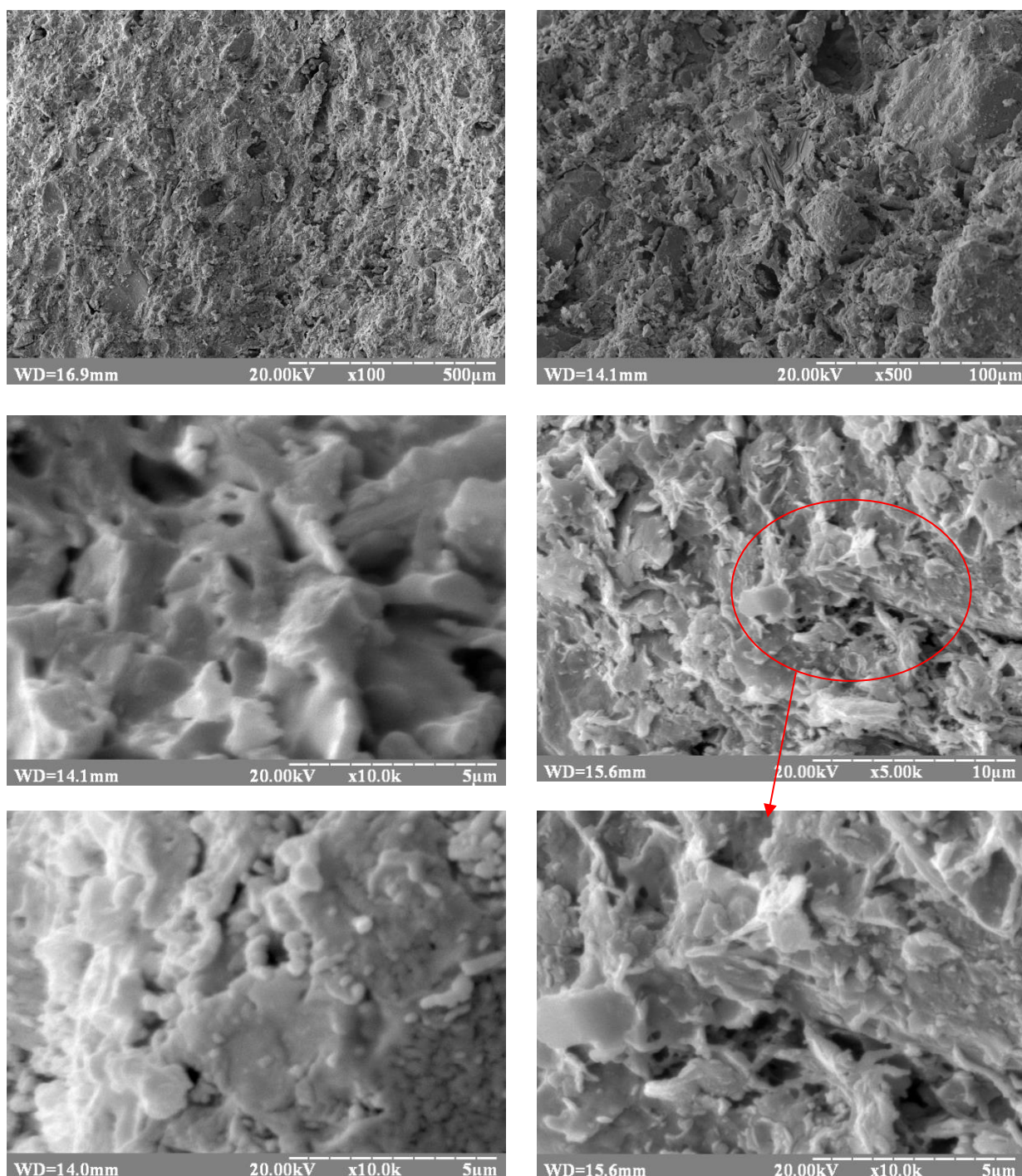


Рис. 3.26. Микроструктура образцов, обожженных при 870 °С, изготовленных из комплексноактивированного сырья, следующего состава, мас. %: отходы углеобогащения – 70; суглинок – 20; красный шлам – 10

Коллоидные сферолиты могут относиться к гематиту или аморфному кремнезему типа опала [233]. Пластинки и листочки в микроагрегатах связаны между собой по типам скол – скол, базис – скол и базис – базис (рис. 3.26). В зернистых, пластинчатых и листообразных микроагрегатах частицы,

а также микроагрегаты связаны между собой мостиками соединений, образованных (выкристаллизованных) из эвтектических расплавов. В коллоидных микроагрегатах частицы, а также микроагрегаты между собой связаны, вероятно, катионами Fe^{3+} [228].

Сопоставление РЭМ снимков структуры обожженных при 870 °С материалов (образцов) рисунков 3.24, 3.25 и 3.26 свидетельствует о том, что в образцах из комплексно активированного сырья присутствуют в большем количестве зернистые частицы размером 0,4–1 мкм, появились микроагрегаты из коллоидных частиц, а также больше соединений, образовавшихся из легкоплавких эвтектик [228].

Большее количество коллоидных кремнеземных частиц в образцах, изготовленных из комплексно активированного сырья, определенное методом рентгенофазового анализа, а также частиц размером 0,4–1 мкм и коллоидных частиц гематита, определенное методом электронно-микроскопического анализа, приводит к большему количеству и площади контактов частиц в единице объема образца, а следовательно, более высокой прочности [230, 231].

Выводы по разделу 3

В разделе представлено композиционное построение систем керамических масс для получения стеновой керамики при пониженных температурах обжига, а также результаты их исследования.

1. Исследуя первый вид суглинков, установили, что они отличаются достаточно хорошим содержанием оксида алюминия до 18,4 % и оксида железа до 11,3 % и поэтому не нуждаются в дополнительном его введении. Целесообразно его использовать в сочетании с илом и отходами углеобогащения, то есть это система «суглинок – отходы углеобогащения – ил», где при наличии ПАВ и Na-Fe-содержащих соединений,

присутствующих в иле, в процессе спекания будет действовать химическая активация. В результате исследования системы:

- выявлено, что введение ила (осадков сточных вод) в количестве 30% в сырьевую смесь из суглинка снижает температуру обжига с 950 до 850 °С при прочности материала 14,8 МПа, а в сырьевую смесь из отходов углеобогащения – с 1000 °С до 850–880 °С при прочности материала 17,5 МПа;

- разработаны математические модели, позволяющие оптимизировать составы сырьевых смесей, изучены физико-механические свойства. Установлено, что введение в тонкомолотую сырьевую смесь из 70 % отходов углеобогащения и 30 % ила увеличивает морозостойкость с 35 до 50 циклов и снижает теплопроводность с 0,7 до 0,45–0,46 Вт/м·К.

2. Проведенными исследованиями установлено, что вторичные продукты обогащения ильменитовой руды Вольногорского горно-металлургического комбината содержат в своем минералогическом составе монтмориллонит, каолинит, кварц, полевые шпаты, железосодержащие и титансодержащие минералы. Содержание $\text{SiO}_{2\text{общ}}$ составляет 62,5 %, Al_2O_3 – 30,45 %. Сырье не нуждается в дополнительном измельчении, но нуждается в введении Na-Fe-содержащего компонента в виде отходов газоочистки, т. к. они, в отличие от красных шламов, имеют низкое содержание оксида алюминия, введение ила будет способствовать снижению плотности. В результате исследования системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки»:

- были получены математические модели, адекватно описывающие зависимости предела прочности на сжатие и средней плотности керамического материала при изменении его состава. Было установлено, что замена природного сырья на сырье техногенного происхождения приводит к увеличению прочности до 20,6 МПа и снижению плотности до 1350 кг/м³ при температуре обжига 870 °С;

- методом ртутной порометрии было установлено, что с увеличением температуры обжига изделий с 800 °С до 850 °С происходит увеличение количества безопасных пор (размером менее 1 мкм) на 15 %.

3. Исследуя суглинки Сурско-Покровского месторождения, установили, что они отличаются малым содержанием оксида алюминия – 7,01–8,61 %, оксида железа – 2,15–3,3 %, содержание SiO₂ составляет 63,4–70,2 %. Поэтому для улучшения их свойств целесообразно производить механическое диспергирование сырья, а при введении Na-Fe-содержащего компонента также будет иметь место химическая активация, т. е. комплексно активированные системы: «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий компонент красный шлам» и «суглинок – ил – Na-Fe-содержащий компонент продукт газоочистки»:

- при помощи симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента получены математические зависимости прочности и плотности стенового керамического кирпича, полученного при пониженных температурах обжига от соотношения сырьевых компонентов, что позволило определить рациональные составы сырьевых смесей;

- 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 ферросилита, эгирина, альмандина (для системы «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий компонент красный шлам») и в виде альбита, энстатита, микролина, ферросилита (для систем «суглинок – ил – Na-Fe-содержащий компонент продукт газоочистки»). Микроструктура полученных материалов представлена в основном частицами размером 5–20 мкм, между которыми находятся более мелкие частицы размером 0,4–2 мкм, контактирующие через мостики.

РАЗДЕЛ 4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ОБЖИГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА

4.1 Исследование системы «суглинок – отходы углеобогащения – ил»

4.1.1 Формовочные свойства

Формовочные свойства сырьевой смеси оценивают соотношением отдельных видов деформаций, возникающих при формовании бруса. Для этого используют предложенную С. П. Ничипоренко диаграмму [151], разделенную на шесть областей, соответствующих шести структурно-механическим типам. Лучшими формовочными свойствами обладают смеси с преимущественным развитием замедленных обратимых деформаций (I и II структурно-механические типы). Другим показателем формовочных свойств масс является отношение между внешним и внутренним трением.

Основные свойства пластичной сырьевой смеси зависят от минерального состава, формы и размеров частиц твердой фазы, вида и количества временной технологической связки, гидратных слоев на поверхности частиц. С увеличением содержания жидкой фазы коэффициент внутреннего трения растет, проходя через максимум. Это позволяет для каждой массы выбрать оптимальное значение формовочной влажности. Лучшими формовочными свойствами обладает масса с развитыми слоями физически связанной воды при минимальном содержании свободной воды в системе. Возрастание дисперсности твердой фазы увеличивает количество контактов в единице объема, а следовательно, и прочность. Одновременно растут оптимальная формовочная влажность, предел текучести, коэффициент внутреннего трения, связность и повышается пластичность. Чрезмерное

повышение дисперсности увеличивает усадку при сушке и обжиге изделий, поэтому оптимальный зерновой состав должен обеспечивать создание такого каркаса, который бы повышал предел текучести и уменьшал усадку.

Одной из важных задач при пластическом формовании является определение формовочной влажности. Для оценки формовочной влажности $W_{\text{ф}}$ по П. А. Ребиндеру [234] используют зависимость пластической прочности структуры $P_{\text{м}}$ от влажности $W_{\text{абс.}}$. При этом формовочной влажности соответствует точка перехода отклонения зависимости $P_{\text{м}} - W_{\text{абс.}}$ от прямолинейного участка.

Пластической прочностью называют предельное напряжение сдвига, которое может выдержать масса при нагружении без нарушения сплошности. Сущность метода заключается в определении глубины погружения конуса в пластическую массу под действием нагрузки [234].

Для выявления влияния ила на формовочные свойства сырьевой смеси ил вводили в суглинок и отходы углеобогащения в количестве 10, 20, 30, 40 %. Результаты исследований представлены на рисунках 4.1 и 4.2, из которых следует, что введение ила в керамическую массу из суглинка в количестве до 20 % снижает пластическую прочность на 20–25 %, а при введении 30 на 7–10 %, при ее влажности 20–22 %. Введение ила в керамическую массу из отходов углеобогащения в количестве до 20 % снижает ее пластическую прочность на 15–20 %, а в количестве 30 % – на 5–8 % при ее влажности 18–20 % [107]. Это связано с тем, что при введении до 20 % ила, содержащего ПАВ, последние адсорбируются на поверхности частиц, образуя защитные коллоидные плёнки, предотвращающие коагуляцию дисперсных частиц. При введении же ила более 20 %, поверхностно-активные вещества, содержащиеся в нем, оказывают пептизирующее действие, приводящее к диспергации частиц, уменьшению их размеров и увеличению их количества в единице объема. В результате этого снижение прочности единичных контактов компенсируется увеличением их количества в единице объема и их общей

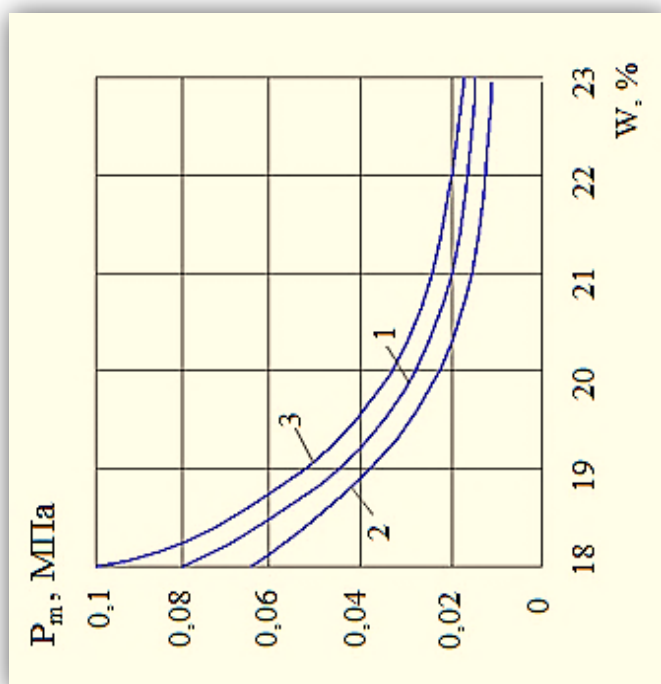


Рис. 4.1. Пластическая прочность в зависимости от влажности для керамических масс из суглинки с добавкой ила 0, 20, 30 %, соответственно 1, 2, 3

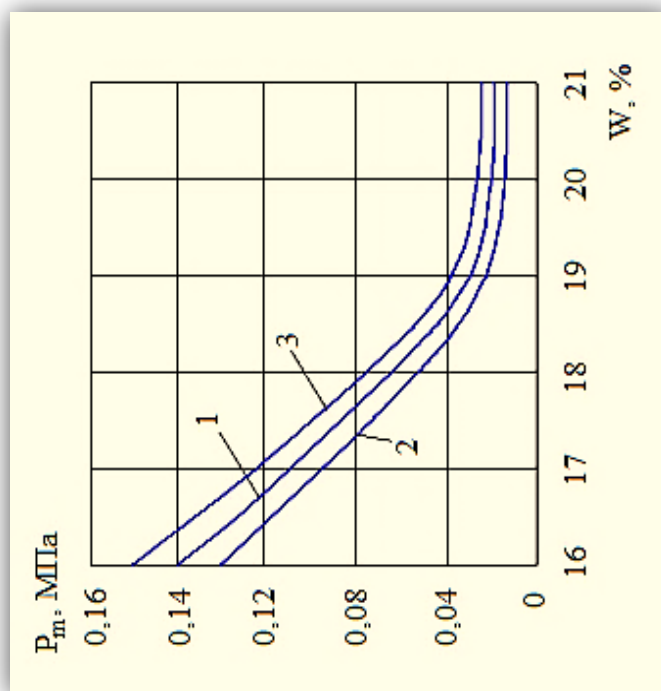


Рис.4.2. Пластическая прочность в зависимости от влажности для керамических масс из отходов углебогашения с добавкой ила 0, 20, 30 %, соответственно 1, 2, 3

площади, что и приводит в целом к повышению пластической прочности [107].

Введение ила в керамические массы из суглинка или отходов углеобогащения также приводит к снижению формовочной влажности за счет снижения в ней свободной влаги, обеспечивая формовочные свойства за счет адсорбционных слоёв физически связанной влаги [107].

4.1.2 Сушка керамического сырца

Сушка сырца является одной из технологических операций ответственных за качество изделия. В процессе сушки протекает комплекс параллельных явлений, включающий: испарение влаги с поверхности материала; внутреннее перемещение (диффузия) влаги к поверхности изделия; теплообмен между поверхностью материала и окружающей газообразной средой.

Показателем процесса сушки является изменение массы материала во времени. Сушка зависит от параметров окружающей среды (температуры, влажности и скорости движения теплоносителя), формы связи влаги с материалом, состава, структуры и влажности материала.

На первом этапе сушки при малых перепадах температуры между поверхностью материала и средой влажность материала медленно уменьшается от начальной W_0 , а температура повышается до температуры мокрого термометра t_m – это период прогрева.

На втором этапе сушки (период постоянной скорости сушки) влажность изделия меняется по линейному закону при постоянной температуре.

После достижения критической влажности $W_{кр}$ температура поверхности изделия увеличивается, приближаясь к температуре сухого термометра $t_{сух}$, скорость сушки уменьшается, а влажность приближается к равновесной W_p .

В процессе сушки уменьшение влажности во внешних слоях изделия сопровождается появлением градиента влажности в его объеме, что вызывает диффузию капельножидкой воды из объема изделия к поверхности. При наличии градиента температуры на процесс влагопроводности накладывается процесс термовлагопроводности: вода стремится переместиться в области с меньшей температурой. Термовлагопроводность связана с защемлением пузырьков воздуха в капиллярах.

Интенсивность сушки может быть повышена следующими способами или их комбинацией: совмещением направления процессов влагопроводности и термовлагопроводности при увеличении температуры изделия по сравнению с температурой окружающей среды; увеличением коэффициента влагопроводности и размеров частиц твердой фазы; снижением общего давления в сушке.

Сушку можно интенсифицировать, повысив температуру и скорость движения теплоносителя в период падающей скорости сушки, так как в этом периоде отсутствует усадка.

Трещины, проходящие через тело изделия, возникают из-за больших скоростей прогрева на первой стадии сушки, а внутренние трещины возникают после высыхания некоторого объема поверхности изделий, препятствующего усадке влажных центральных частей.

В процессе сушки на первом этапе пузырьки воздуха, защемленные в порах и капиллярах, в связи с наличием температурного градиента, в силу возникающей разности давлений вызывают перемещение влаги по направлению потока тепла, что тормозит передвижение влаги к поверхности испарения. Такое же замедляющее действие на перемещение воды в капиллярах оказывает часть газообразной фазы, адсорбированная на поверхности частиц глины.

Слой воздуха, адсорбированный на стенках капилляров, гидрофобизирует участки этой поверхности [184]. ПАВ, понижая поверхностное натяжение на границе раздела фаз, эмульгирует воздух в воде,

являясь микропенообразователем. Как отмечает П. П. Будников, факторы, способствующие удалению газовых пузырьков (дезаэрация) и адсорбированных слоев газообразной фазы, должны содействовать увеличению влагопроводности капиллярно-пористого тела. П. П. Будников с сотрудниками установили, что при введении в сырьевую смесь из глины сульфитно-спиртовой барды ускорение влагоотдачи происходит не только без увеличения, но даже с уменьшением градиента влажности.

Таким образом, введение в сырьевую смесь из глины или отходов углеобогащения осадков сточных вод, содержащих ПАВ, должно привести к ускорению влагоотдачи и сушки.

Проведенными исследованиями влияния ила на влагоотдачу керамической массы при сушке установлено, что введение ила в керамическую массу из суглинка в количестве 30 % повысило скорость влагоотдачи на первом этапе сушки на 45,0 % с 0,11 %/г до 0,16 %/г, а при введении ила в сырьевую смесь из отходов углеобогащения скорость влагоотдачи увеличилась на 30 % – с 0,13 %/г до 0,17 %/г (рис. 4.3, 4.4) [107].

Трещиностойкость изделий при сушке определяется прочностью на разрыв, термовлагопроводностью и воздушной усадкой, совокупность которых выражается коэффициентом чувствительности к сушке ($K_{\text{ч}}$).

Для оценки влияния ила на сушильные свойства изделий из суглинка или отходов углеобогащения использовался показатель чувствительности сырьевой смеси к сушке, характеризующий склонность материала к растрескиванию в период усадки, предложенный А. Ф. Чижским [189]. Коэффициент чувствительности к сушке определяли по формуле (4.1):

$$K_{\text{ч}} = (W_{\text{н}} - W_{\text{кр}}) / W_{\text{кр}} \quad (4.1)$$

где $W_{\text{н}}$ и $W_{\text{кр}}$ – формовочная и критическая влажности материала, %.

Результаты исследований влияния ила на коэффициент чувствительности к сушке приведены на рисунке 4.5 [107].

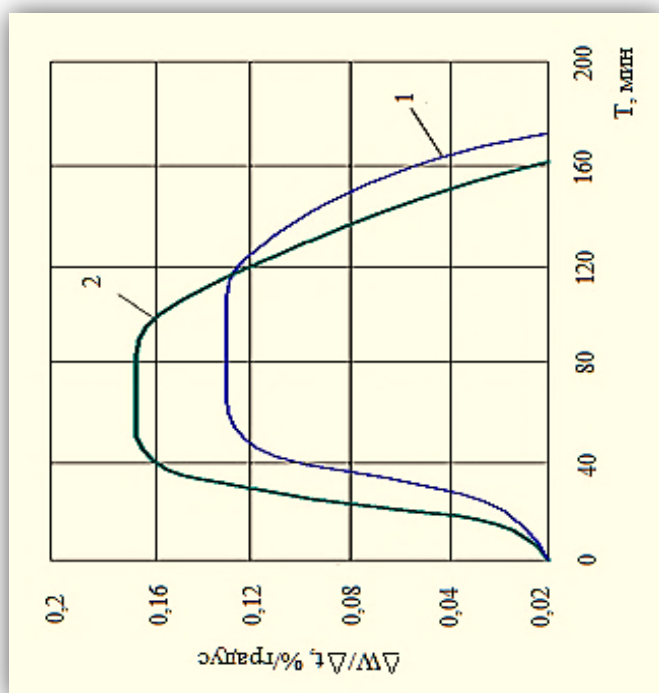


Рис. 4.3. Скорость влагоотдачи образцов:
 1 – из отходов углеобогащения,
 2 – из 70 % отходов углеобогащения и 30 % ила

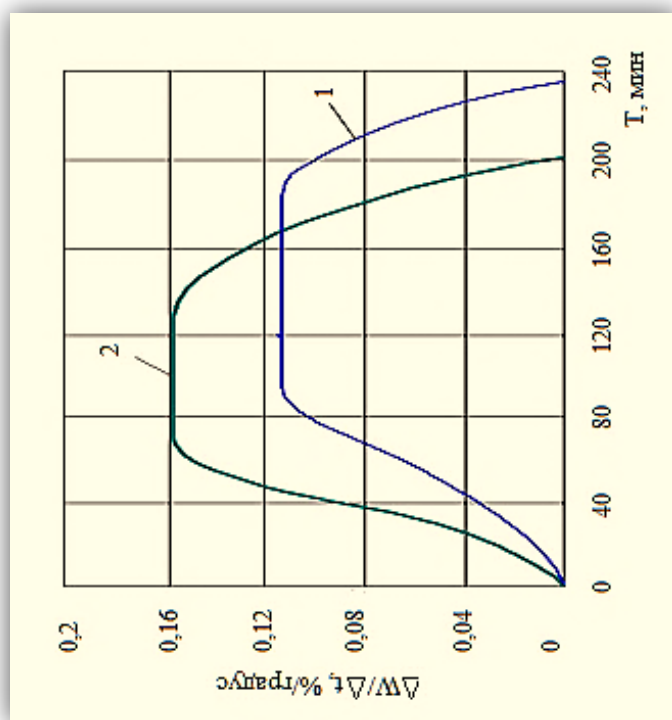


Рис. 4.4. Скорость влагоотдачи образцов:
 1 – из суглинка, 2 – из 70 % суглинка и 30 % ила

Приведенные на рисунке 4.5 результаты исследований свидетельствуют, что введение ила в керамическую массу из суглинка снижает ее коэффициент чувствительности к сушке, по А. Ф. Чижскому на 33 % с 1,5 до 1,0, и переводит ее из среднечувствительной к сушке в группу керамических масс с низкой чувствительностью [107].

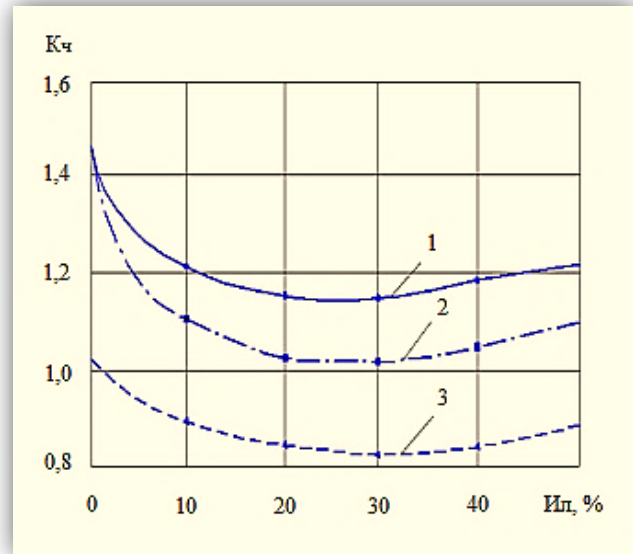


Рис. 4.5. Коэффициент чувствительности ($K_{\text{ч}}$) к сушке керамических масс:
 1 – из суглинка и отходов углеобогащения;
 2 – из суглинка и ила; 3 – из отходов углеобогащения и ила

Введение 30 % ила в керамическую массу из отходов углеобогащения, являющуюся мало-чувствительной к сушке, снижает её коэффициент чувствительности к сушке на 19 % с 1,05 до 0,85 [107]. Выявлено, что введение ила в сырьевую смесь из суглинка или отходов углеобогащения увеличивает влагоотдачу и интенсифицирует процесс сушки без образования трещин [107].

4.2 Исследование системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки»

4.2.1 Влажность сырьевой смеси и давление прессования

Исследование влияния влажности керамической массы на давление прессования проводилось путем построения компрессионных кривых. Зависимость оптимального давления прессования от влажности сырьевой смеси, состоящей из 50 % побочного продукта обогащения ильменитовой

руды, 40 % ила и 10 % Na-Fe-содержащего отхода, показана на рисунке 4.6 [235].

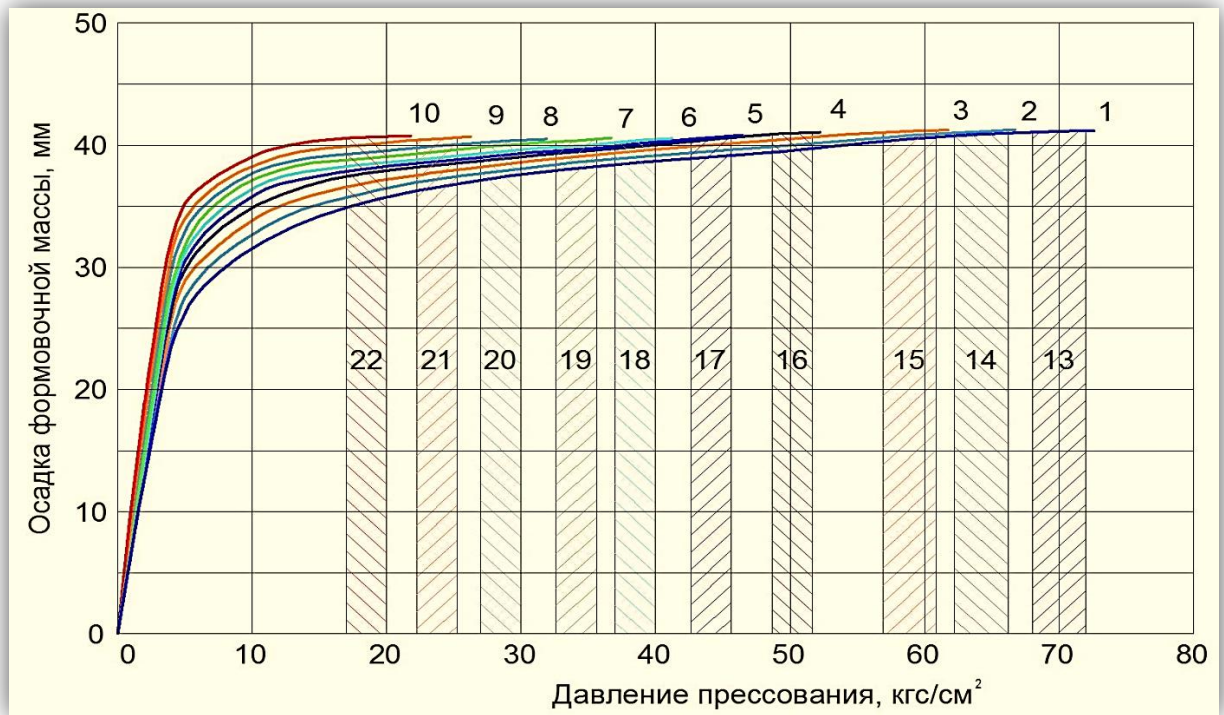


Рис. 4.6. Компрессионные кривые осадки формовочной смеси следующего сырьевого состава, мас. %: отходы обогащения – 50; ил – 40; Na-Fe-содержащий отход газоочистки – 10

Оптимальная формовочная влажность сырца (рис. 4.6) составляет 18 %, пластическая прочность – 1,82 МПа. Данные показатели пластической прочности сырца (рис. 4.7), полученного при удельном давлении 3,0 МПа, являются достаточными для его садки на подобжиговой вагонетки [235].

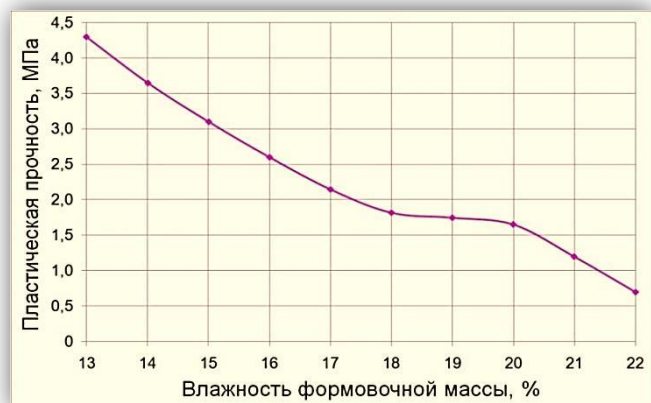


Рис. 4.7. Зависимости пластической прочности от влажности сырьевой смеси, состоящей из мас. %: отходы обогащения ильменитовой руды – 50; ил – 40; Na-Fe-содержащий компонент 10

4.3 Исследование систем: «суглинок – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки»; «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам»

4.3.1 Формовочные свойства керамических масс

Увеличение содержания ультрадисперсных частиц в результате комплексной механохимической активации должно приводить к увеличению пластичности. Коллоидные частицы, обволакивая более крупные частицы, создают вокруг них пленки, повышающие пластичность вследствие их скольжения по отношению друг к другу, без потери связи между ними [235].

На пластичность оказывает также влияние содержание частиц размером менее 5 мкм, их минералогический состав, адсорбированные аквакомплексы [235]. Известно, что с увеличением размера адсорбированного комплекса увеличивается пластичность. С увеличением количества адсорбированных одновалентных катионов вследствие образования вокруг них водяных оболочек пластичность повышается. В тоже время двух- и трехвалентные катионы, вытесняя из комплексов одновалентные, обуславливают уменьшение водяных оболочек и снижение пластичности. Поэтому увеличение дисперсности сырья, содержащего двухвалентные катионы в сорбционных комплексах, в результате механической активации сложным образом может влиять на пластичность сырья [235].

На рисунке 4.8 приведены результаты исследований зависимости пластической прочности от влажности керамической массы [230]. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что пластическая прочность в основном зависит от количества свободной воды, снижаясь в 4–5 раз при увеличении влажности формовочной массы с 13 до 18 % [235].

Так, при влажности 13 % пластическая прочность формовочной массы с отходами углеобогащения, подвергнутой комплексной механохимической

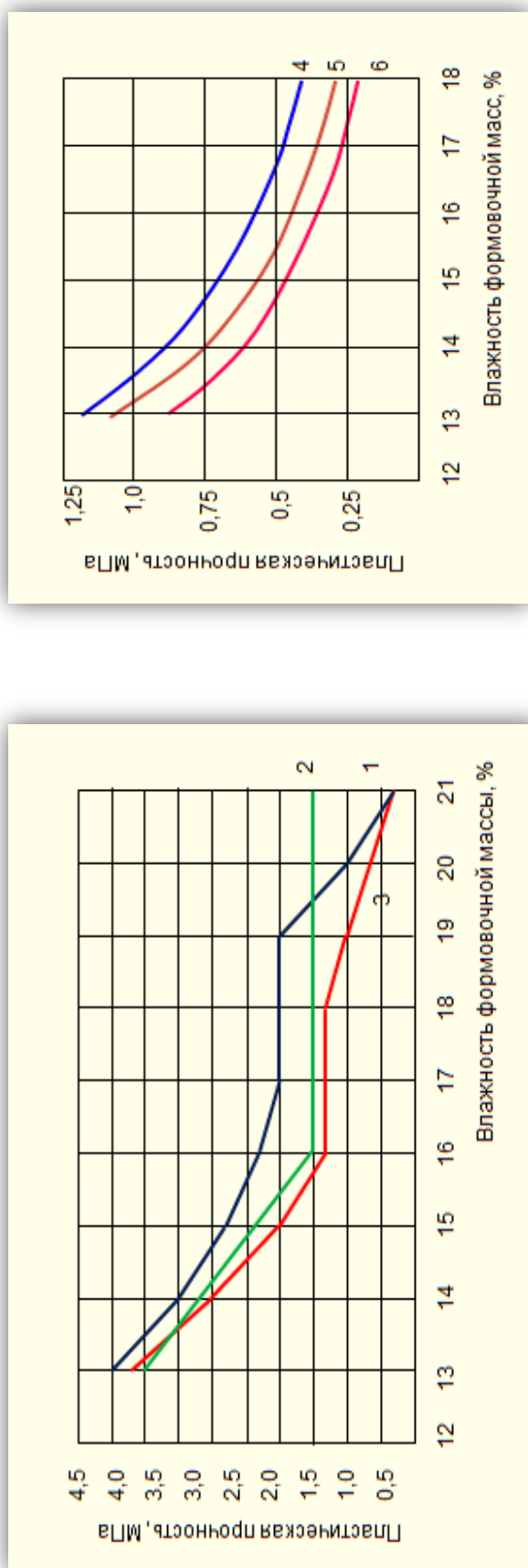


Рис. 4.8. Зависимости пластической прочности от влажности керамической массы, которая состоит из: 1 – лессовидный и красно-бурый суглинок и ил (без диспергирования); 2 – суглинка, ил (частично диспергированные); 3 – суглинок – ил, Na-Fe-содержащий отход газоочистки (частичное диспергирование); 4 – лессовидный суглинок, отходы углеобогащения (без диспергирования); 5 – суглинок, отходы углеобогащения (частичное диспергирование); 6 – суглинок – отходы углеобогащения, Na-Fe-содержащий красный шлам (частичное диспергирование)

активации, на 30 % выше, чем у сырьевой смеси механически активированной, а при влажности 18 % выше соответственно на 7,7 % (рис. 4.8 кривые 4, 5, 6), а для смесей с илом (рис. 4.8, кривые 1, 2, 3) при влажности 13 % пластическая прочность формовочной массы, в которой 25 % суглинистого связующего подвергалось диспергированию совместно с Na-Fe-содержащими отходами газоочистки предприятия «Интерпайп», на 12,5 % выше, чем у сырьевой смеси из частично диспергированным суглинистым связующим, а при влажности 18 % – ниже [235]. Это связано с тем, что величина пластической прочности зависит от сил взаимодействия между частицами различного уровня формовочной массы. Между этими частицами находится пленка воды с расположенными в ней комплексами катионов натрия, магния, кальция, железа, которые оказывают различное воздействие на силы, связывающие частицы.

Известно, что с увеличением размера адсорбированного на частицах аквакомплекса увеличивается пластичность. С увеличением количества адсорбированных одновалентных катионов вследствие образования вокруг них водяных оболочек пластичность повышается. В то же время двух- и трехвалентные катионы обуславливают уменьшение водяных оболочек и снижают пластичности.

Кроме этого на силы связей между частицами оказывает значительное влияние взаимодействие пленки воды с поверхностью частиц, т. е. гидрофильные свойства. Поэтому увеличение дисперсности сырья и содержания двухвалентных катионов в адсорбционных комплексах в результате механохимической активации приводит к повышению пластической прочности по сравнению с механически активированным сырьем, при одинаковой влажности формовочной массы [234].

4.3.2 Влажность формовочной смеси, удельное давление прессования, прочность сырца

Получение качественных керамических стеновых материалов обусловлено рациональным подбором основных технологических параметров изготовления для конкретного вида сырья. В связи с этим мы проводили исследования влияния влажности формовочной массы на удельное давление при изготовлении кирпича-сырца способом жесткого формования.

При жестком формовании в головке пресса развивается давление до 10 МПа. Процесс изготовления кирпича-сырца является одной из ответственных технологических операций, обеспечивающих его садку непосредственно на под обжиговой вагонетки. При этом прочность сырца должна быть не менее 1,5 МПа. На качество сырца большое влияние оказывают удельное давление прессования, технологические параметры формовочной массы и др. Первостепенное значение имеют зерновой состав, влажность и адсорбционный комплекс [211].

Для получения высокоплотного сырца удельное давление должно обеспечивать полное устранение расположенных между частицами свободных промежутков за счет пластической деформации частиц [211].

Для каждого вида сырья существуют определенные значения влажности и давления формования сырца, при котором формируются бездефектный сырец с плотной структурой.

Поэтому проводились исследования влияния влажности сырьевой массы на давление формования. Давление формования от влажности сырьевой смеси определялось по компрессионным кривым, приведенным на рисунках 4.9, 4.10 [235].

На рисунке 4.9 представлены результаты проведенных исследований зависимости давления формования от влажности механохимически активированной керамической массы, содержащей, мас. %: отходы углеобогащения – 70; суглинка – 20; красного шлама – 10, свидетельствует о

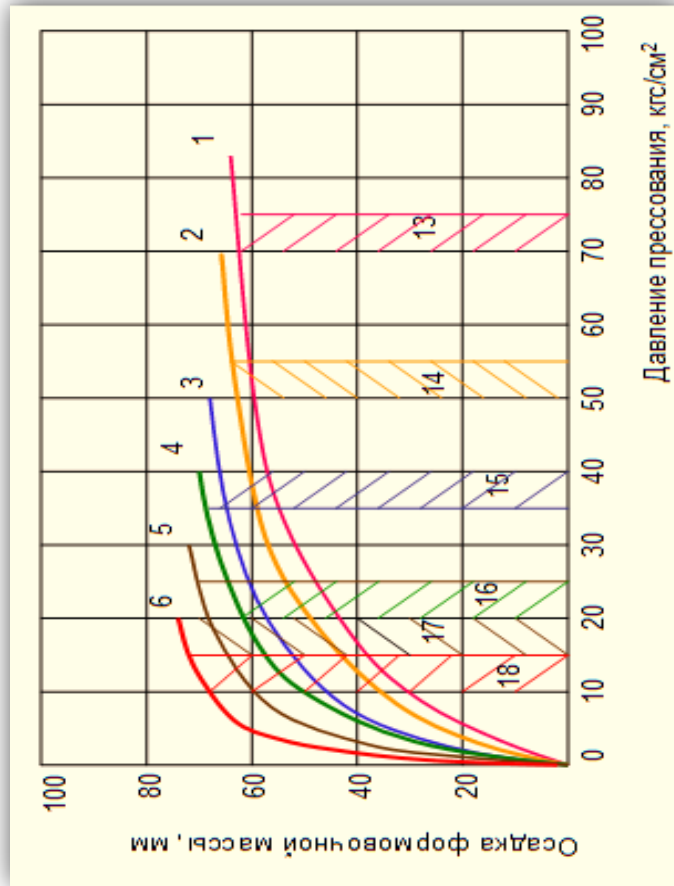


Рис. 4.9. Компрессионные кривые осадки формовочной массы, содержащей, мас. %: отходы углебогачения – 70; суглинка – 20; красного шлама – 10, при различной влажности: 1 – W = 13 %, 2 – W = 14 %, 3 – W = 15 %, 4 – W = 16 %, 5 – W = 17 %, 6 – W = 18 %

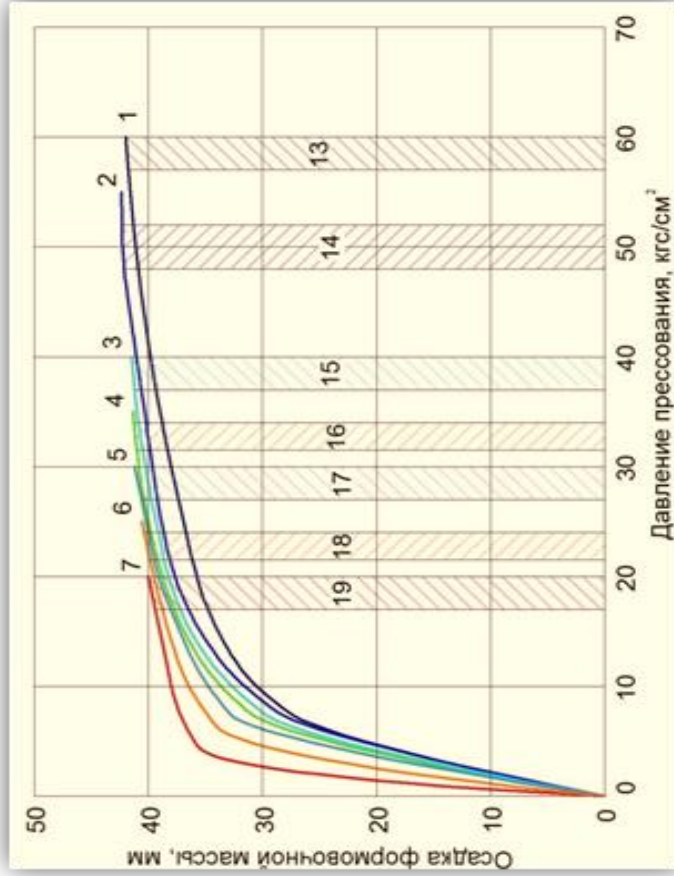


Рис. 4.10. Компрессионные кривые осадки формовочной массы, состоящей из смеси лессовидного и красно-бурого суглинков и ила, часть из которой диспергирована совместно с Na-Fe-содержащим ОТХОДОМ газоочистки

том, что при увеличении формовочной влажности массы с 13 % до 18 % удельное давление формования снижается с 80 до 15 кгс/см² и при 16 % влажности составляет 25–30 кгс/см². Поэтому все дальнейшие исследования для данных сырьевых смесей проводились на образцах полученных формованием при удельном давлении 25 кгс/см² [235].

На рисунке 4.10 представлены результаты исследования зависимости давления формования от влажности частично диспергированной сырьевой смеси, состоящей из смеси красно-бурого и лессовидного суглинков, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки предприятия «Интерпайп» оптимального состава [226]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при увеличении формовочной влажности массы с 13 до 18 % удельное давление формования снижается с 60 до 20 кгс/см² и при 16 % влажности составляет 35 кгс/см² [230]. Пластическая прочность сырца, полученного при удельном давлении 3,5 МПа, достаточна для его садки на под обжиговой вагонетки. Поэтому все дальнейшие исследования для данных смесей проводились на образцах, полученных формованием при удельном давлении 35 кгс/см² [235].

В процессе изготовления необходимо, чтобы прочность кирпича-сырца обеспечивала его садку непосредственно на под обжиговой вагонетки. Для этого прочность должна быть не менее 1 МПа.

Для определения возможности садки сырца на под печных вагонеток проводили исследования влияния механохимической активации сырья на прочность сырца после формования для сырьевых смесей с использованием отходов углеобогащения влажностью 14, 16, 18 %. Результаты исследований для формовочной смеси, содержащей, мас. %: отходы углеобогащения – 70; суглинка – 20; красного шлама – 10 приведены, на рисунке 4.11. На рисунке 4.12 представлены результаты исследований для сырьевых смесей влажностью 13, 16, 19 % из смеси красно-бурого и лессовидного суглинка, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки [235].

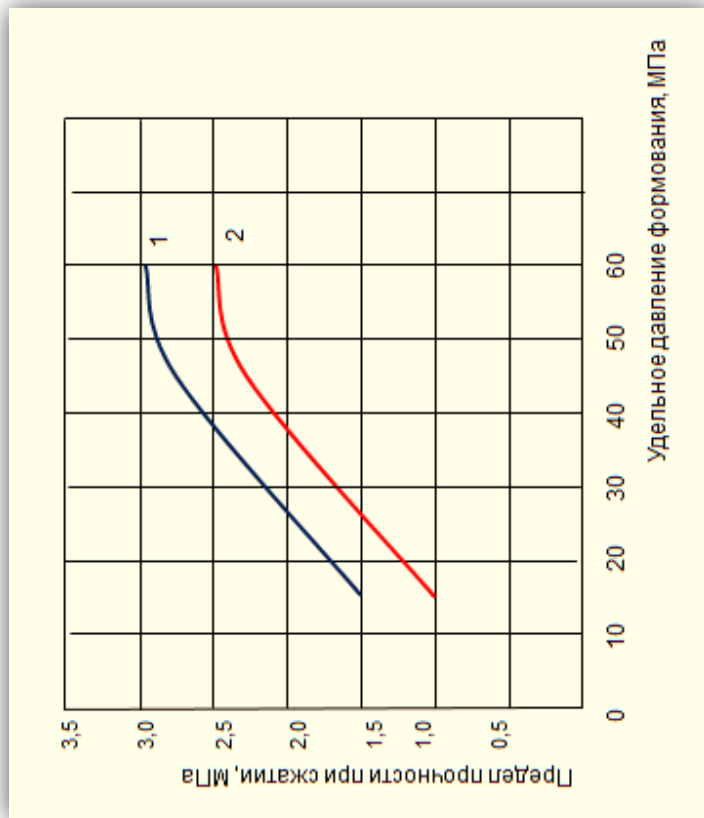


Рис. 4.11. Прочность сырца в зависимости от давления формования, где: 1 – сырьевая смесь на комплексно активированном сырье; 2 – на механически активированном сырье

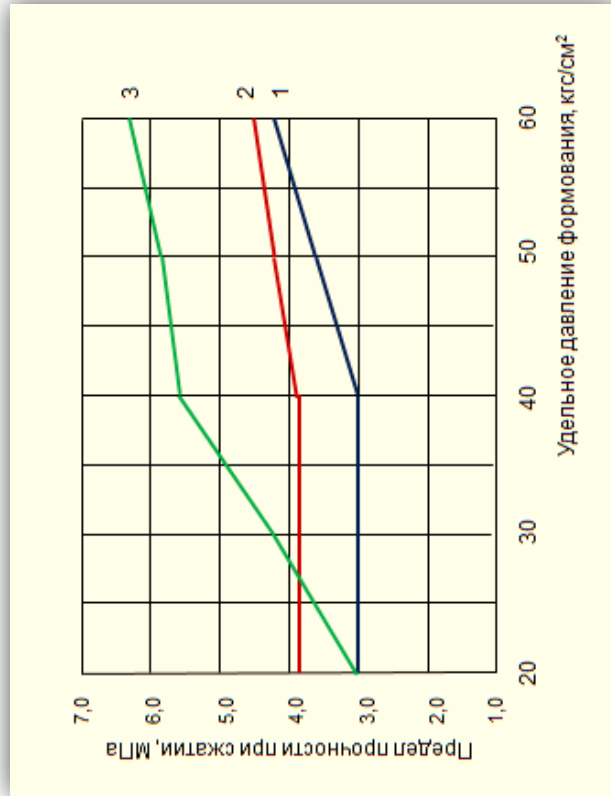


Рис. 4.12. Прочность сырца после сушки при температуре 200 °С в зависимости от давления формования, где сырец на основе: 1 – недиспергированного суглинка; 2 – диспергированного суглинка; 3 – диспергированного суглинка совместно с Na-Fe-содержащим отходом газоочистки

Приведенные на рис. 4.11 результаты исследований свидетельствуют о том, что из комплексно активированной сырьевой смеси влажностью 17 % прочность сырца, полученного при удельном давлении 2,5 МПа достаточна для его садки на под обжиговой вагонетки. В то время как прочность сырца из механоактивированной сырьевой смеси влажностью 17 %, содержащей, мас. % отходы углеобогащения – 70, суглинка – 30, при том же удельном давлении на 25 % меньше (рис. 4.11).

Это объясняется большим количеством коллоидных частиц и микрочастиц в единице объема, а, следовательно, большей площадью контактов в сырце из комплексноактивированной смеси. Кроме того, в контактах сырца из комплексноактивированного сырья присутствует большее количество аквакомплексов из катионов кальция и железа, повышающих прочность контактов, а следовательно, и сырца.

В процессе сушки из контактных зон удаляется вода. При температуре сушки 200 °С из контактных зон удаляется практически вся вода и коллоидные частицы связывают водородные связи и катионы кальция, железа. Это приводит к повышению прочности сырца.

С целью выявления влияния содержания железа на прочность сырца проводили исследования сырца, полученного как из активированного, так и неактивированного сырья с различным содержанием железосодержащих добавок [235].

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что с увеличением содержания железосодержащей добавки как в активированном, так и в неактивированном сырье, прочность сырца увеличивается (рис. 4.13, 4.14, 4.15). Однако, интенсивность увеличения прочности сырца из активированного сырья выше, чем из не активированного на 12,3 %. Это говорит о том, что активация сырья в присутствии Na-Fe-содержащих добавок в виде отходов производства (красного шлама и пыли газоочистки предприятия «Интерпайп») осуществляется как за счет механохимической активации, так и за счет увеличения содержания в сырье катионов железа [235].

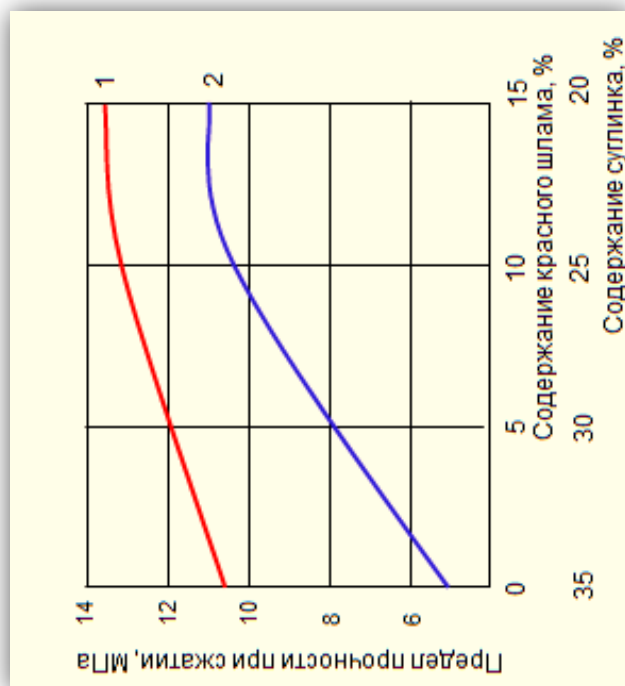


Рис. 4.13. Прочность сырца в зависимости от содержания красного шлама, где: 1 – суглинок, частично диспергированный совместно с Na-Fe-содержащим красным шламом; 2 – суглинок, не подвергнутый диспергированию в щелочной среде красного шлама

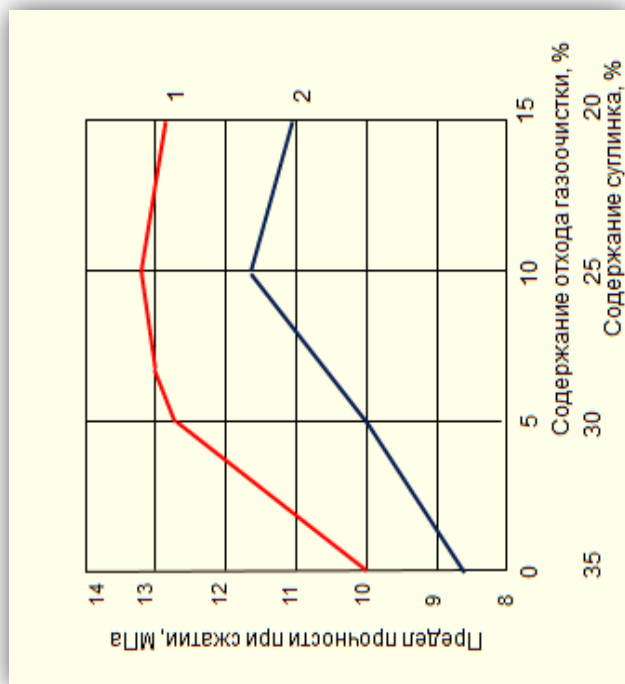


Рис. 4.14. Прочность при сжатии сырца после обжига в зависимости от содержания компонентов, где: 1 – суглинок, частично диспергированный совместно с Na-Fe-содержащим отходом газоочистки; 2 – суглинок, не подвергнутый диспергированию совместно с Na-Fe-содержащим отходом газоочистки

Влияние формовочной влажности на прочность сырца после обжига показано на рисунке 4.15.

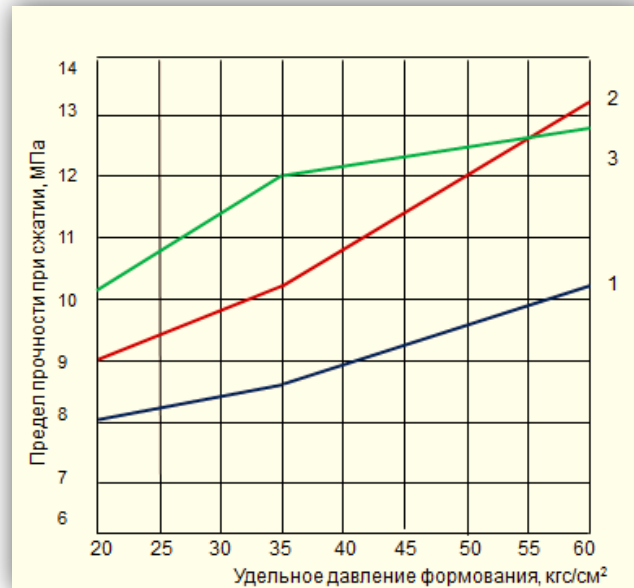


Рис. 4.15. Прочность при сжатии сырца после обжига в зависимости от формовочной влажности на основе керамической массы: 1 – без диспергирования; 2 – частичного диспергирования; 3 – частично диспергированного с Na-Fe-содержащим отходом газоочистки

Как видно из рисунка 4.15, с увеличением давления прессования увеличивается предел прочности при сжатии. Прочность при сжатии обожженного образца при удельном давлении прессования 3,5 МПа, состоящего из диспергированной смеси, выше на 39,2 %, чем прочность образца из смеси без диспергирования.

Выводы по разделу 4

В разделе представлены результаты исследований технологических особенностей изготовления стеновой керамики, полученной при пониженных температурах обжига с использованием побочных продуктов производства.

1. При исследовании системы «суглинок – отходы углеобогащения – ил» было определено, что:

- при введении в составы керамических масс на основе суглинков или отходов углеобогащения до 20 % ила снижается их пластическая прочность на 15–20 %, а более 20 % на 8–10 %;

- введение в сырьевую смесь из глины 30 % ила повышает влагоотдачу на первом этапе сушки на 45 %, а в сырьевую смесь из отходов углеобогащения – на 30 % и интенсифицирует процесс сушки;

- введение ила в количестве 30 % в сырьевую смесь из глины снижает ее коэффициент чувствительности к сушке на 33 %, а в сырьевую смесь на основе отходов углеобогащения – на 19 %.

2. Определены оптимальные технологические параметры формования:

- в системах «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки» оптимальная формовочная влажность сырца составляет 17–18 %, удельное давление прессования – 3,5 МПа;

- в системах «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам» и «суглинок – ил – Na-Fe-содержащий продукт газоочистки» оптимальная формовочная влажность составляет 16–17 %, удельное давление прессования 2–3 МПа.

РАЗДЕЛ 5

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ОБЖИГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

5.1 Технологические схемы производства

Технология изготовления керамических стеновых изделий с использованием побочных продуктов производства состоит из четырех основных стадий: переработка (подготовка) сырьевых материалов; формование; сушка; обжиг и имеет свои особенности в зависимости от применяемого техногенного сырья.

5.1.1 Технология изготовления стеновой керамики на основе системы «суглинок – отходы углеобогащения – ил»

Технологический процесс изготовления стеновых керамических изделий на основе отходов углеобогащения с использованием ила осуществляется в соответствии с принятой технологической схемой (рис. 5.1) и имеет некоторые особенности, связанные с предварительным усреднением техногенного сырья в хранилище, а также усреднением в силосах после измельчения в шахтной мельнице [107]. Для регулирования количества топлива в сырьевую смесь рекомендуется вводить до 20–30 % суглинков.

Отходы углеобогащения подвергаются дроблению в щековой дробилке до крупности зерен не менее 100 мм, затем в молотковой дробилке.

Совместный помол ила и отходов углеобогащения осуществляется в шахтной мельнице, перед помолом ил рекомендуется подсушивать в сушильном барабане.

Шахтная мельница позволяет одновременно вести подсушку материала в процессе помола, что дает возможность измельчать сырье влажностью до 14 % и до тонкости помола менее 1 мм.

Отходы углеобогащения и ил размалываются в шахтной мельнице до крупности зерна менее 2 мм. Полученный материал имеет следующий гранулометрический состав, мас. %: 2–1мм – 0,06; 1–0,5мм – 0,77; 0,5–0,25 мм – 3,76; 0,25–0,1мм – 3,55; 0,1–0,05 мм – 25,16; 0,05–0,01 мм – 15,30; 0,01–0,005 мм – 23,80; 0,005 мм – 27,60 и влажность 4–5 %. В смесителе порошок, смоченный водой и с влажностью до 14 %, поступает в силос для гомогенизации массы. После 2 ч вылеживания в силосе сырьевая смесь подается в двухвальный глиносмеситель, где смачивается водой до формовочной влажности 18–20 %. Формование производится на вакуумном шнековом прессе через специальный мундштук. Выходящий из вакуум-пресса брус разрезается на многострунном автомате на отдельные брусы прямоугольной формы. Отрезанный кирпич-сырец автоматически укладывается на металлическую рамку. Сушка изделий осуществляется в туннельных сушилках. Продолжительность сушки составляет 24 часа. Результаты разбраковки изготовленной партии изделий показали, что для производства эффективных стеновых изделий необходим более мягкий режим в первый период сушки [107].

Продолжительность обжига в кольцевой печи составляет 48 часов. Температурный режим обжига представлен на рисунке 5.2. Датчики термомпар устанавливаются на позициях в печи, соответствующих положению вагонеток – платформ, температура в печи определяется по показателям датчиков, стационарно установленных на печи КИП [107]

Полученные изделия испытывались по стандартным методикам ДСТУ Б.А.1.1-5-94 «Система стандартизації та нормування в будівництві. Загальні фізико-технічні характеристики та експлуатаційні властивості будівельних матеріалів», ДСТУ Б.В.2.7-42-97 «Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів», ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови». Результаты испытаний приведены в таблице 5.1. Внешний

вид полученных изделий, после разбраковки всей партии был удовлетворительным.



Рис. 5.2. График режима обжига стеновых керамических изделий:
 1 – заводской режим обжига изделий следующего сырьевого состава, мас. %: отходы углеобогащения – 50; суглинок – 50; 2 – разработанный режим обжига изделий следующего сырьевого состава, мас. %: отходы углеобогащения – 70; ил – 30

Таблица 5.1

Результаты испытания полученных изделий

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Полученное изделие, марка	
			Пористо-полнотельный, М125	Пористо-пустотельный, М150-М175
1	Средняя плотность	кг/м ³	до 1350	1050-1200
2	Водопоглощение	%	10,5	8
3	Предел прочности при сжатии	МПа	10,0–12,5	12,5–17,5
4	Морозостойкость	Циклы	35	50

Полученные результаты по показателям физико-механических свойств соответствуют требованиям ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови».

5.1.2 Технология изготовления стеновой керамики на основе системы: «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам»

Технологический процесс изготовления стеновых керамических изделий на основе разработанной сырьевой смеси с использованием отходов углеобогащения и Na-Fe-содержащего красного шлама [230] осуществляется в соответствии с предложенной технологической схемой (рис. 5.3).

Подготовка сырьевых материалов происходит следующим образом:

- глинистое сырье с размером кусков до 100 мм добывается в карьере, расположенном в непосредственной близости от завода, ковшовым экскаватором и перевозится грузовыми автомобилями в соответствующие отсеки глинозапасника, заблокированного с главным производственным корпусом;
- отходы углеобогащения Павлоградской Центральной обогатительной фабрики доставляются на завод автомобильным транспортом и складированы в соответствующий отсек глинозапасника для вылеживания;
- красный шлам в сухом виде завозится грузовым автотранспортом и складирован также в соответствующий отсек глинозапасника, перевозится автопогрузчиком.

Из глинозапасника отходы углеобогащения поступают на дробилку, где подвергаются грубому дроблению. Далее они подаются на каскадную обработку на вальцах грубого помола, а затем на помол в бегуны. В процессе обработки на бегунах одни и те же кусочки отходов углеобогащения подвергаются многократному раздавливающему и истирающему воздействию тяжелых катков, что и обеспечивает тонкое измельчение сырья.

Суглинок и красный шлам из глинозапасника подаются ящичным питателем в шаровую мельницу. В мельнице осуществляется мокрый помол до образования шлама влажностью 39–40 %, который далее поступает в стабилизатор, где производится перемешивание шлама с целью исключения его седиментации и коагуляции.

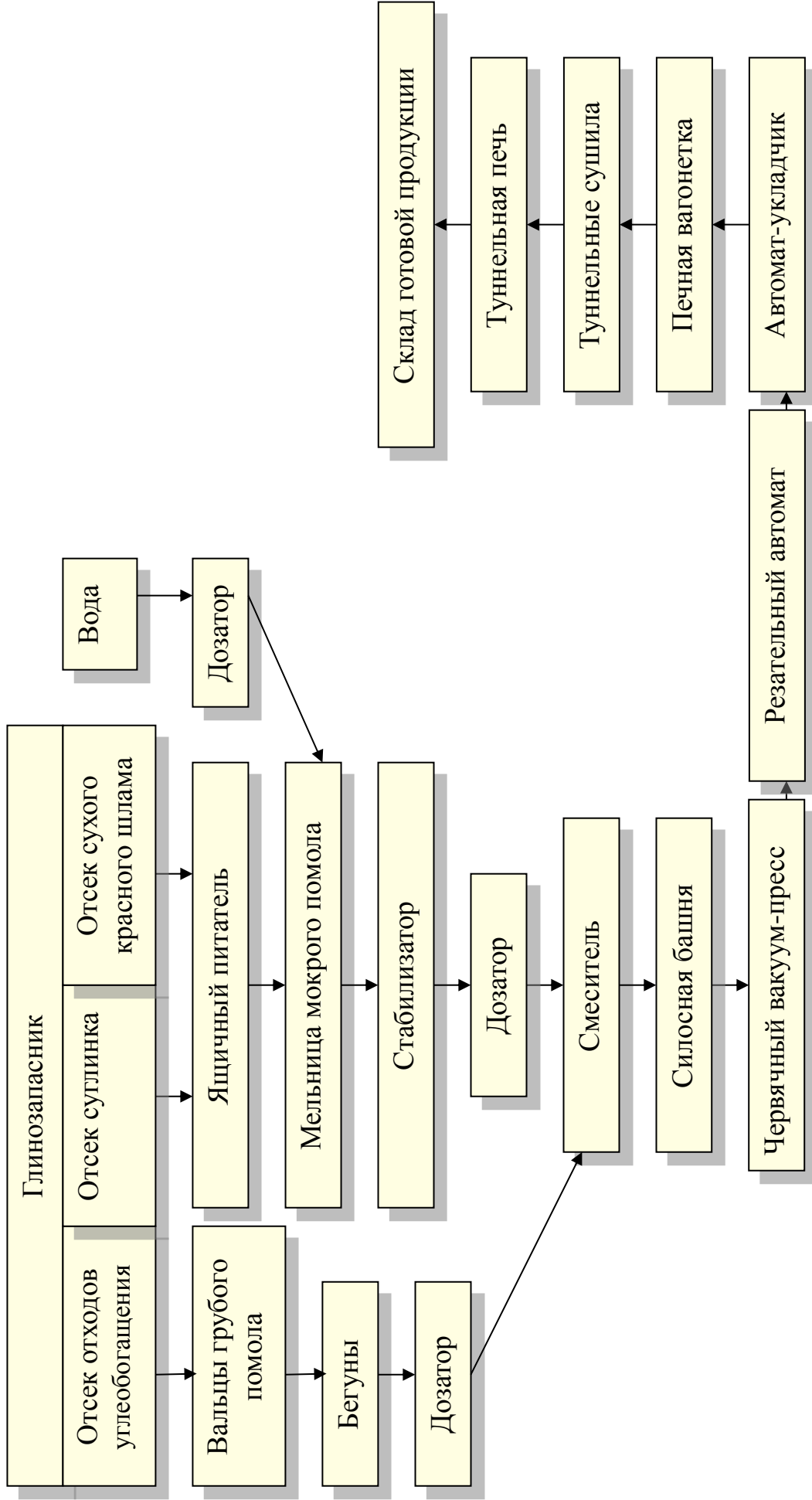


Рис. 5.3. Технологическая схема производства керамического кирпича на основе системы «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам»

Подготовленные отходы углеобогащения дозируются и подаются в двухвальный смеситель, из стабилизатора в смеситель подается шлам. В смесителе производится перемешивание шлама с отходами углеобогащения, при этом формовочная влажность составляет 16–17 %. Далее масса поступает по ленточному конвейеру в силосную башню для вылеживания в течение 12 часов.

Из силосной башни масса, отдозированная тарельчатым питателем, подается на формование в ленточный вакуум-пресс. В нем масса вакуумируется при давлении 0,9 кгс/см², а затем формуется при давлении 2,0 МПа. Из мундштука прессы сформованная масса выходит в виде непрерывного бруса заданного профиля, который разрезается на отдельные изделия в виде кирпича-сырца. Кирпич-сырец автоматом-укладчиком садится на обжиговые вагонетки.

Отходы производства после прессования сырца возвращаются для вторичной переработки.

После укладки сырца проходит сушку в туннельных сушилах в течение 36 часов. Температура в сушилах со стороны загрузки составляет 28–32 °С, со стороны выгрузки – 200–220 °С. Кирпич-сырец, изготовленный на основе отходов углеобогащения, малочувствителен к сушке.

Высушенные изделия подаются в туннельную печь на обжиг. Сушильный брак (отходы) транспортируются в бункер, расположенный вне здания.

Из бункера брак автопогрузчиком вывозится в карьер и складывается в борт брака, где отходы под воздействием атмосферных осадков размокают и затем вновь поступают в производство.

Обжиг кирпича в туннельной печи разделен на четыре основные зоны (рис. 5.4):

- первая – зона подогрева; подогрев от 200 до 320 °С проводится в течение 6 ч, а от 320 до 700 °С – в течение 4 ч, при этом происходит интенсивное выгорание угольного остатка;
- во второй зоне температура в течение 8 ч повышается с 700 до 870 °С;
- изотермическая выдержка кирпича при максимальной температуре обжига в течение 3 часов. В зоне выдержки среда обжига – восстановительная;

- зона охлаждения, длительность охлаждения кирпича – 15 ч, начальная скорость снижения температуры – 60°C в час.

Интенсивность охлаждения с 870 до 600°C может составлять 60°C в час. В интервале $600\text{--}500^{\circ}\text{C}$ интенсивность охлаждения лимитируется модификационными превращениями кварца и составляет $30^{\circ}\text{C}/\text{час}$. Скорость охлаждения ниже 500°C увеличена и равна $70^{\circ}\text{C}/\text{час}$.

Выходящие из печи вагонетки разгружаются, готовый кирпич укладывается на поддоны автоматом-укладчиком. После этого пакеты кирпича отвозятся на открытый склад готовой продукции.



Рис. 5.4. Режим обжига керамического кирпича: 1 – заводского состава; 2 – разработанного состава

При разборке кирпича основной вид брака – пережог, недожог, вспучивание и трещиноватость – составил 3%. Полученные изделия испытывали по стандартным методикам ДСТУ Б.А.1.1-5-94 «Система стандартизації та нормування в будівництві. Загальні фізико-технічні характеристики та експлуатаційні властивості будівельних матеріалів», ДСТУ Б.В.2.7-42-97 «Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів», ДСТУ Б.В.2.7-60-97

«Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація», ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови». Внешний вид эффективных стеновых изделий после разбраковки всей партии был удовлетворительным. Результаты испытаний представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Результаты испытания полученных изделий

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Пористо-полнотелый кирпич, М150
1	Средняя плотность	кг/м ³	до 1470
2	Водопоглощение	%	10,5
3	Предел прочности при сжатии	МПа	15,0
4	Морозостойкость	Циклы	35

Полученные в работе результаты положены в основу разработанной и освоённой в полупромышленных условиях технологии стеновых изделий с использованием техногенного сырья [230, 231]. При выпуске опытной партии комплексно использовано природное сырьё, отходы углеобогащения и красный шлам. Экономия природного сырья составляет до 80 %. При этом сокращается продолжительность обжига на 20 %. Полученные стеновые изделия обладают улучшенными эксплуатационными показателями по сравнению с кирпичом, выпускаемым на предприятии. Теплопроводность изделий на 25–30 % меньше, предел прочности при сжатии на 40 % выше.

5.1.3 Технология изготовления стеновой керамики на основе системы: «суглинок – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки»

При использовании в качестве органоминеральной составляющей ила, а также природного суглинистого сырья и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки предприятия «Интерпайп» [226] технология производства стеновых керамических изделий осуществляется по схеме, представленной на рисунке 5.5.

Суглинок хранится в соответствующем отсеке глинозапасника.

Ил завозится на предприятие грузовым автотранспортом и складировается непосредственно в глинозапаснике в соответствующем отсеке.

Железосодержащие отходы в сухом виде доставляются автотранспортом и складироваются также на территории глинозапасника в соответствующем отсеке.

Комья глины измельчаются при помощи двухвального рыхлителя до размеров 100—130 мм. Далее суглинок поступает в ящичный питатель по ленточному конвейеру. Суглинок подвергается предварительному измельчению на камневыделительных вальцах СМ–1198Б.

Ил после разрыхления подвергается первичному измельчению на вальцах грубого помола. Далее сушится в сушильном барабане, который работает по прямоточной схеме сушки, что обеспечивает более интенсивную сушку, после чего подвергается дроблению на вальцах грубого помола до размера кусков в пределах 30 мм.

Суглинок и ил подвергаются совместному помолу в шахтной мельнице до крупности частиц менее 3 мм.

Шихта после помола поступает по ленточному конвейеру в лопастный смеситель, также туда подается просеянный и отдозированный железосодержащий отход и вода.

После этого масса поступает по ленточному конвейеру на вылеживание в течение 12 ч в круглые шихтозапасники силосного типа, где масса усредняется по влажности и гомогенизации.

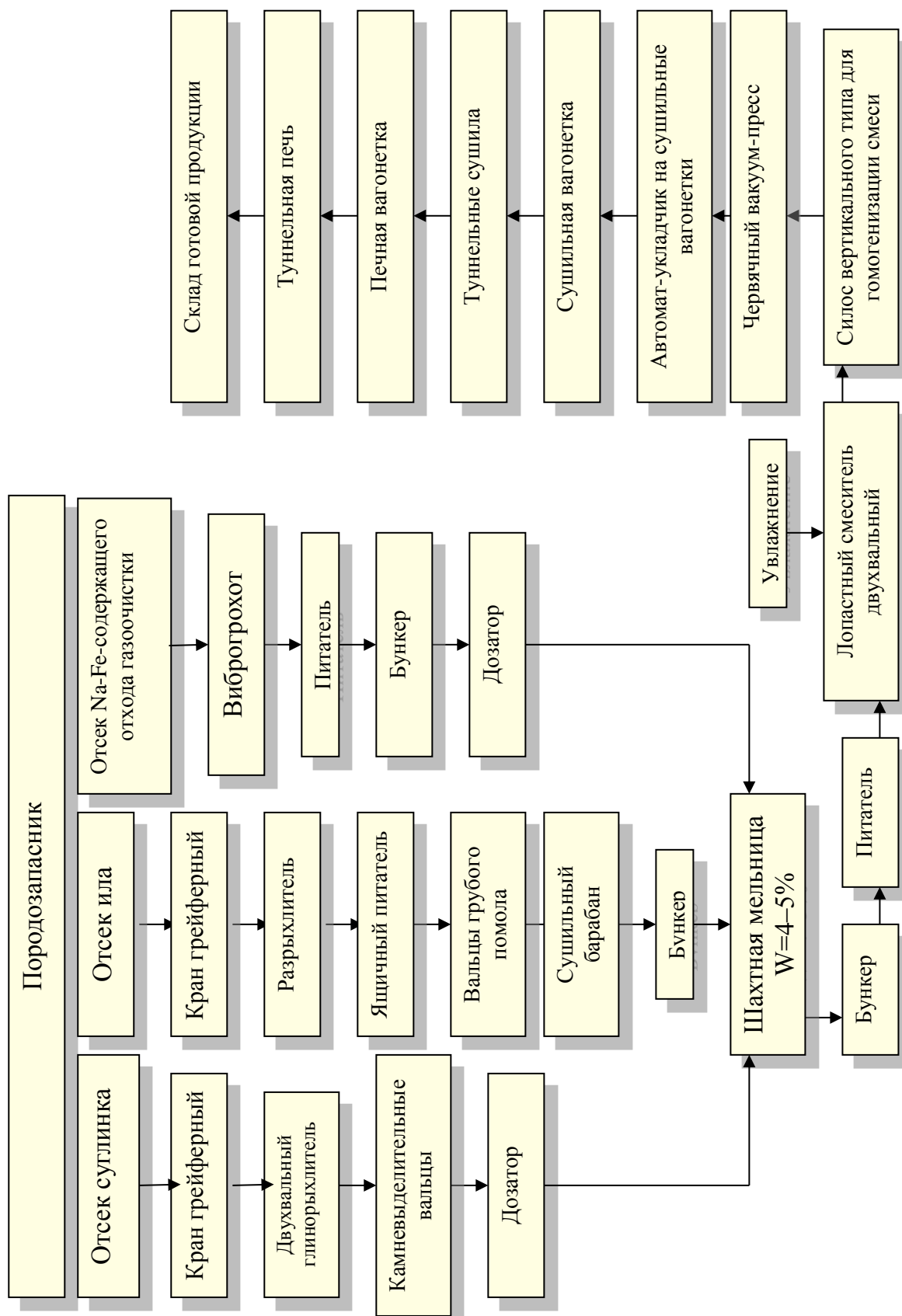


Рис. 5.5. Технологическая схема изготовления керамического кирпича на основе суглинка, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Из силосной башни масса поступает на формирование в ленточный вакуум-пресс. Сначала масса вакуумируется при давлении $0,9 \text{ кгс/см}^2$, затем производится формирование при давлении в головке пресса $1,4\text{--}1,6 \text{ МПа}$.

После прессования сформованная масса в виде непрерывной ленты подается ленточным конвейером на резательный автомат, где осуществляется резка бруса на отдельные изделия. Изделия при помощи автомата-укладчика укладываются на сушильные вагонетки, а затем поступают в туннельные сушила, где происходит сушка в течение $40\text{--}50$ часов.

Температура сушки составляет 70°C , до влажности изделия $2\text{--}6\%$. Далее автоматом-садчиком сырец перегружается на печные вагонетки и подается в туннельную печь на обжиг, где проходит четыре основные зоны. График обжига представлен на рисунке 5.6.



Рис. 5.6. Графики режима обжига стеновых керамических изделий:
1 – на основе керамической массы из природного сырья; 2 – на основе керамической массы из суглинка, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Первая зона – зона подогрева. При нагревании керамических изделий до температуры $100\text{--}200^\circ\text{C}$ происходит удаление физически связанной воды. Температура должна подниматься очень медленно, так как быстрый нагрев сырца

вызывает одновременно перегрев паров воды, находящихся внутри изделия, и повышение давления этих паров. Это может стать причиной образования трещин и просечек. Прогрев изделий осуществляется в течение 18 ч до температуры 850 °С со скоростью, не превышающей 50 °С в час.

Далее следует зона изотермической выдержки при температуре 850 °С в восстановительной среде, где кирпич выдерживается в течение 3 часов.

После этого идет зона охлаждения. В секции ускоренного охлаждения с температуры 850 до 600 °С скорость охлаждения может составлять 60 °С в час. В секции замедленного охлаждения в интервале температур 600–500 °С скорость охлаждения лимитируется модификационными превращениями кварца и может составлять 30 °С. Далее в секции интенсивного охлаждения ниже 500 °С скорость может составлять 70 °С в час.

Выходящие из печи вагонетки разгружаются, готовый кирпич укладывается автоматом-укладчиком на поддоны и отправляется на склад готовой продукции.

Полученные изделия испытывались по стандартным методикам. Внешний вид изделий после разбраковки всей партии был удовлетворительным. Цвет изделий – кирпично-красный. Результаты испытаний представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Результаты испытания изделий на основе керамической массы из суглинка, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Показатель
1	Средняя плотность	кг/м ³	1500
2	Водопоглощение	%	12
3	Предел прочности при сжатии	МПа	7,5–10,5
4	Морозостойкость	Циклы	25

5.1.4 Технология изготовления стеновой керамики на основе системы «отходы обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки»

По технологической схеме (рис. 5.5) возможна полная замена природного суглинистого сырья на отходы обогащения ильменитовой руды Вольногорского горно-металлургического комбината [196]. Технологическая схема изготовления керамических изделий на техногенном сырье представлена на рисунке 5.7.

Подготовка ила и железосодержащей добавки производится по вышеописанной схеме (рис. 5.5).

Отходы обогащения ильменитовой руды поступают на завод грузовым автомобильным транспортом и складировются в глинозапаснике в специальном отсеке, где предварительно вылеживаются для усреднения химического состава.

Отходы обогащения ильменитовой руды и ил подвергаются первичному измельчению на вальцах грубого помола. После этого они подвергаются тонкому помолу до крупности частиц менее 3 мм в шахтной мельнице, где одновременно подсушиваются. Далее процесс соответствует схеме на рисунке 5.5.

Использование отходов обогащения ильменитовой руды, в соответствии с полученными результатами исследований, позволяет после формования помещать сырец сразу на печные вагонетки, что сокращает время в технологическом процессе. Возможно снижение температуры обжига до 800 °С. Режим обжига керамических изделий аналогичен с предыдущей схемой (рис. 5.6).

Полученные изделия испытывали по стандартным методикам ДСТУ Б.А.1.1-5-94 «Система стандартизації та нормування в будівництві. Загальні фізико-технічні характеристики та експлуатаційні властивості будівельних матеріалів», ДСТУ Б.В.2.7-42-97 «Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів», ДСТУ Б.В.2.7-60-97 «Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація», ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови».

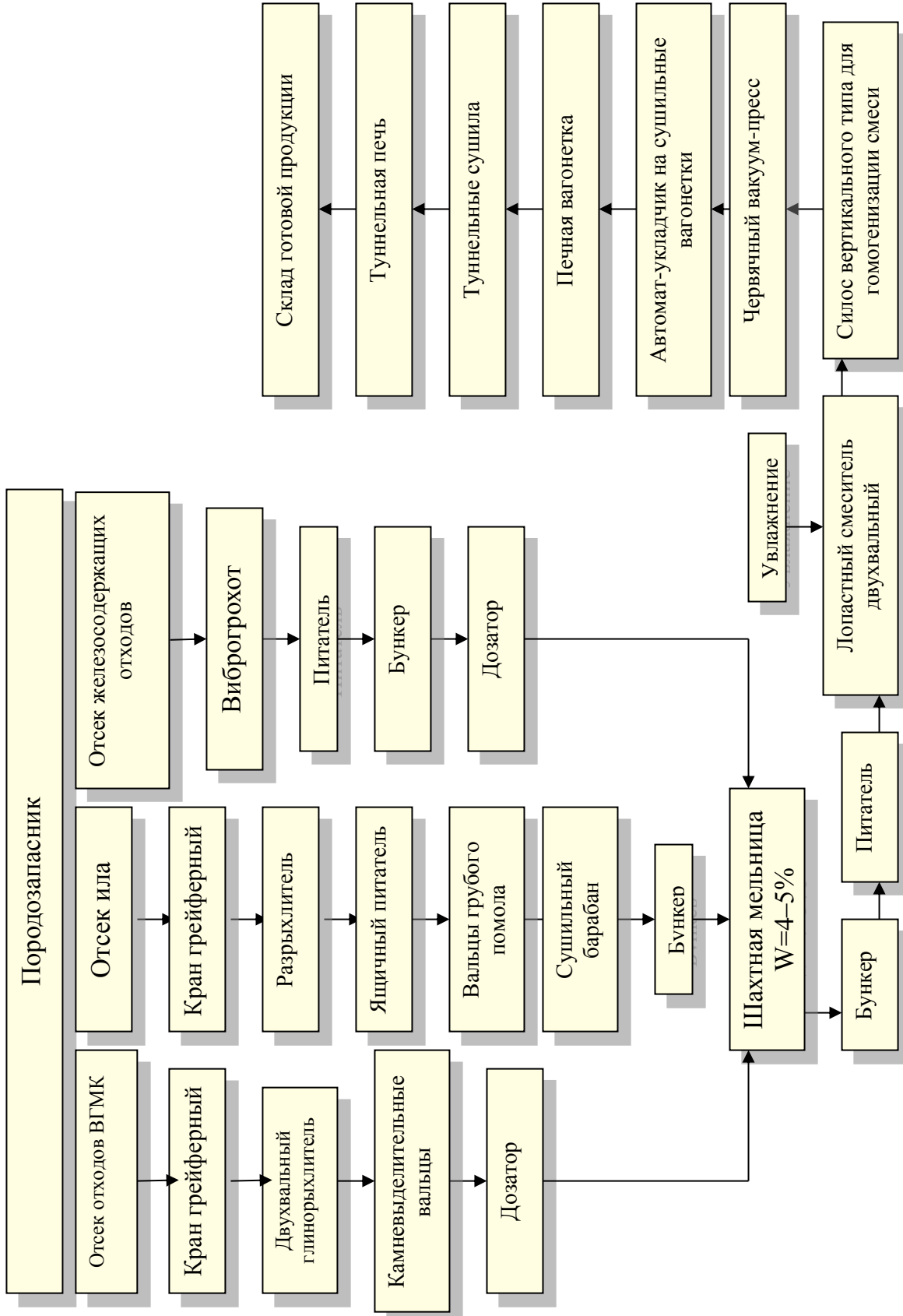


Рис. 5.7. Технологическая схема изготовления керамического кирпича на основе отходов обогащения ильменитовой руды, ила и Na-Fe-содержащего отхода газоочистки

Внешний вид эффективных стеновых изделий, после разбраковки всей партии, был удовлетворительным. Цвет изделий на основании природного суглинистого сырья с добавлением техногенных отходов промышленности – кирпично-красный, при полной замене природного сырья изделия коричневого цвета. Результаты испытаний представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4

**Результаты испытания изделий, следующего сырьевого состава, мас. %:
отходы ВГМК – 50; ил – 40; железосодержащий отход – 10**

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Показатель
1	Средняя плотность	кг/м ³	1350–1400
2	Водопоглощение	%	10
3	Предел прочности при сжатии	МПа	17,5–21,0
4	Предел прочности при изгибе	МПа	3,5–5,0
4	Морозостойкость	Циклы	35

5.2 Оценка тепловой эффективности ила и отходов углеобогащения при обжиге стеновой керамики

Результаты исследований зависимости теплоты сгорания отходов углеобогащения и осадков сточных вод от зольности (A^c , %), приведены на рисунках 5.8 (а, б) [107].

Анализ результатов исследований отходов углеобогащения и ила показал, что общей закономерностью (рис. 5.8 а, б) для обоих видов отходов является увеличение теплоты сгорания при уменьшении зольности в иле и отходах углеобогащения [107].

Следует отметить, что отходы углеобогащения более энергоёмки при одинаковых значениях зольности с илом. Удельная теплота сгорания (рис. 5.8 а, б) для иловых осадков сточных вод находится в пределах 6902–9980 кДж/кг, при зольности 65,0–46,0 %. Удельная теплота сгорания

отходов углеобогащения составляет в пределах 9980–15960 кДж/кг при зольности 84,5–42,0 % [107].

Совмещенный график зависимости удельной теплоты сгорания осадков сточных вод и отходов углеобогащения представлен на рисунке 5.9 [107].

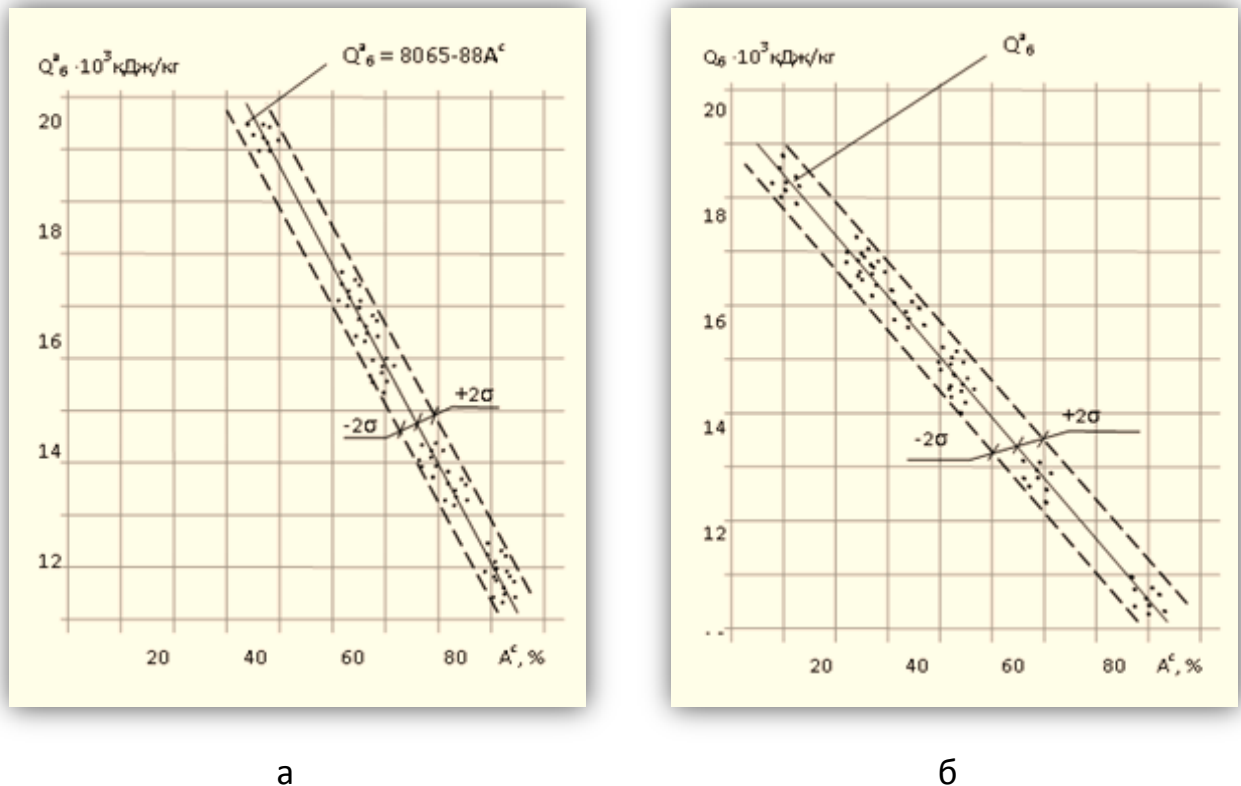


Рис. 5.8. Зависимость теплоты сгорания образцов от зольности из смесей:
а – отходов углеобогащения, б – осадков сточных вод

Пользуясь зависимостями 1 и 2, можно определить величину теплоты сгорания для различных видов стеновых изделий, так, при зольности A^c , равной 70 %, удельная теплота сгорания отходов углеобогащения составит 9000 кДж/кг [107].

Пользуясь совмещенным графиком зависимостей удельной теплоты сгорания ила и отходов углеобогащения, можно решать практические задачи по выбору составов керамических масс. Это позволит назначать рациональный расход топлива и будет способствовать уменьшению продолжительности обжига изделий, т. к. на выгорание избыточного топлива требуется дополнительное время. Например, при обжиге изделий,

изготовленных из отходов углеобогащения, продолжительность обжига составляет 68–72 ч, а из суглинка – 52–60 часов [107].

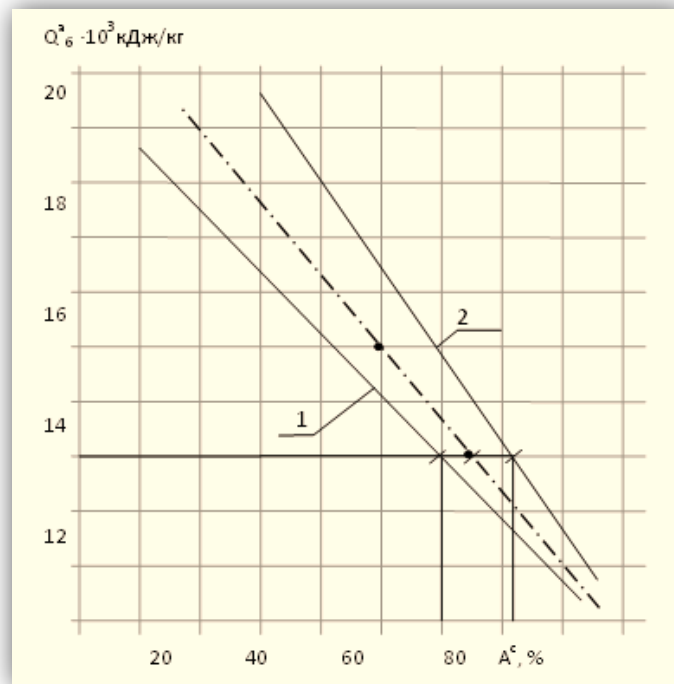


Рис. 5.9. Зависимость теплоты сгорания образцов от зольности из смесей:
1 – иловых осадков сточных вод; 2 – отходов углеобогащения

Особенностью обжига керамических изделий из топливосодержащих керамических масс является исключение возможности их перегрева и образования «сваров». Поэтому необходимо регулировать количество топливосодержащих компонентов сырьевой смеси по их удельной теплоте сгорания, отводить горячие газы в зону подогрева печи и на сушку изделий или в сырьевую смесь вводить суглинок.

При этом количество топливосодержащих компонентов сырьевой смеси определяется из теплового баланса, представленного следующим уравнением:

$$29300 A = K_{OУ} n_{OУ} Q_{OУ} + K_{OСВ} n_{OСВ} Q_{OСВ}, \quad (5.1)$$

где 29300 – удельная теплота сгорания условного топлива, кДж/кг; A – количество условного топлива, требуемого для обжига 1000 шт. кирпича; $Q_{OУ}$, $Q_{OСВ}$ – удельная теплота сгорания соответственно отходов

углеобогащения (ОУ) и иловых осадков сточных вод (ОСВ); K_{OU} , K_{OCB} – коэффициент использования топлива в отвалах, зависящий от условий обжига, конструкции печи и типа отходов, в среднем составляющий для отходов углеобогащения – 0,6, а для ила – 0,55; n_{OCB} , n_{OU} – содержание иловых осадков сточных вод и отходов углеобогащения в сырьевой смеси.

Для определения количества отходов углеобогащения и ила по вышеприведенному уравнению необходимо экспериментально определять удельную теплоту их сгорания, которая колеблется для ОУ от 9980 до 15960 кДж/кг, а для ОСВ от 6902 до 9640 кДж/кг [236].

Наиболее целесообразно выявлять соотношение приведенных компонентов экспериментально. Проведенные исследования показали, что вышеприведенный тепловой баланс достигается при содержании в сырьевой смеси отходов углеобогащения – 70 %, а иловых осадков сточных вод – 30 % [107].

В связи с колебанием удельной теплоты сгорания отходов углеобогащения или ила, в результате чего может образовываться избыток тепла, в керамические массы из отходов углеобогащения и ила вводили суглинок [107]. Тепловую эффективность предлагается оценивать по коэффициенту использования топлива иловых осадков сточных вод и отходов углеобогащения в сырьевых смесях, применяемых для стеновых изделий по аналогии с работой [237]:

$$K_{OCB+OU}^{монл} = \frac{Q_{уд}^{OCB} \cdot m_{уд}^{OCB} + Q_{уд}^{OU} \cdot m_{уд}^{OU}}{Q_{уд}^{мп}}, \quad (5.2)$$

где $Q_{уд}^{тр} = \sum Q_i^{расч}$ – требуемая удельная энергоемкость процесса обжига стеновых изделий из глины, кДж/1000 шт. (определяется по стандартной методике расчетом); $Q_{уд}^{OCB}$ и $Q_{уд}^{OU}$ – удельная теплота сгорания иловых осадков сточных вод и отходов углеобогащения, кДж/кг (определяется экспериментально); $m_{уд}^{OCB}$ и $m_{уд}^{OU}$ – удельное содержание иловых осадков сточных вод и отходов углеобогащения в сырьевой смеси, кг/кг.

При $K_T^{\text{исп}} \geq 1$ процесс низкотемпературного обжига стеновых изделий обеспечивается за счет топлива, содержащегося в отходах. В этом случае технологическое топливо используется лишь на разогрев сухого сырца до температуры воспламенения органических веществ в иле и отходах углеобогащения [238].

Полученные зависимости используются при определении коэффициента использования топлива сырьевой смеси для низкотемпературного обжига стеновых изделий, а также для определения количества ОСВ и ОУ в сырьевой смеси [107, 238].

Таким образом, рассчитав значение коэффициента использования топлива $K_T^{\text{исп}}$, можно рассчитать требуемое количество условного топлива на низкотемпературный обжиг стеновых изделий в кг/1000 шт. по формуле (5.3) с учетом теплоты сгорания ОСВ и ОУ:

$$P_{\text{расх}}^{\text{треб.}} = Q_{\text{yo}}^{\text{тр}} - Q_i^{\text{ОСВ}}. \quad (5.3)$$

На рисунках 5.10 и 5.11 представлены зависимости коэффициента использования топлива иловых осадков сточных вод и отходов углеобогащения от их количества и их удельной теплоты сгорания в керамической массе [238].

Полученные зависимости по энергообеспеченности процесса обжига сухого сырца на основе иловых осадков сточных вод, отходов углеобогащения и суглинков позволяют оценить энергопотенциал сырьевых составов и тепловую эффективность процесса обжига по значению коэффициента использования топлива $K^{\text{м}}_{\text{исп}}$ в отходах: в случае при $K^{\text{м}}_{\text{исп}} < 1$ необходимо дополнительное количество условного топлива на обжиг керамических изделий; в случае при $K^{\text{м}}_{\text{исп}} > 1$ наблюдается избыток тепла, который необходимо отводить из зоны обжига, например, на сушку сырца [238]. Экономия условного топлива может составить при $K^{\text{м}}_{\text{исп}} \geq 1$ равной 132,0 т и более при выпуске 1,0 млн шт. кирпича.

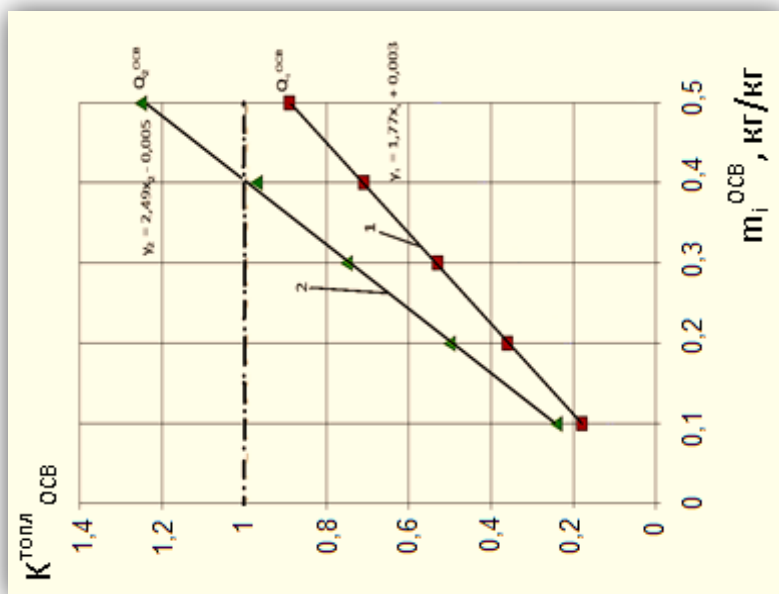


Рис. 5.10. Зависимость коэффициента использования

топлива в иловых осадках сточных вод

($K^{\text{топл}}_{\text{осв}}$) от их содержания в сырьевой смеси, $m_i^{\text{осв}}$, кг/кг для: $1 - Q_2^{\text{осв}} = 6902$ кДж/кг;

$2 - Q_3^{\text{осв}} = 9640$ кДж/кг

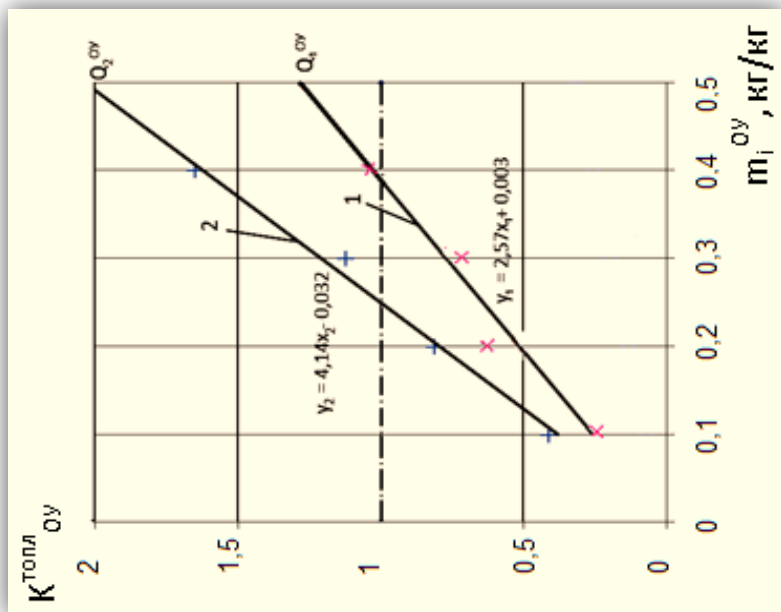


Рис. 5.11. Зависимость коэффициента использования

топлива в отходах углеобогащения ($K^{\text{топл}}_{\text{оу}}$)

от содержания их в сырьевой смеси, $m_i^{\text{оу}}$, кг/кг для:

$1 - Q_2^{\text{оу}} = 9980$ кДж/кг; $2 - Q_3^{\text{оу}} = 15960$ кДж/кг

5.3 Расчет технико-экономической эффективности

5.3.1 Расчет технико-экономической эффективности при производстве стеновой керамики на основе системы «суглинок – отходы углеобогащения – ил»

Иловые осадки сточных вод, являющиеся многотоннажным отходом IV класса малой опасности, требующим определенных затрат на складирование и содержание, изымаются из хозяйственного оборота земли, загрязняют гидро- и атмосферу, повышая экологическую и социальную напряженность.

Проведенными исследованиями установлено, что иловые осадки сточных вод, так же как и отходы углеобогащения, могут служить сырьем для производства стеновой керамики, то есть получают потребительские качества (из категории отходов – затратного компонента антропогенной деятельности, переходят в категорию сырья строительной индустрии) [107].

В связи с этим представляет интерес оценка экономической эффективности использования отходов для всех участников процесса. На примере выпуска опытной партии керамического кирпича на отходах углеобогащения и иловых осадках сточных вод выполнен расчет экономической целесообразности предлагаемой технологии (табл. 5.5, 5.6) [107].

Таблица 5.5

Исходные данные для расчета

№ п/п	Наименование затрат, ед. измерения	Показатель
1	C_1 – затраты по базовому варианту, грн	2473,55
2	C_2 – затраты по разработанному новому варианту, грн	2169,16
3	A – принятый заводской годовой выпуск керамического кирпича, млн шт./год	1,00
4	C_3 – стоимость содержания 1 т отходов на отвалах, грн	7,92
5	C_4 – стоимость захоронения 1 т отходов, грн	2,46
6	C_5 – стоимость освобожденного 1 га земли при отчуждении под отвалы, тыс. грн	50,00
7	N – количество сырья (отходов, используемых в производстве кирпича), т	10500,00

В таблице 5.6 представлена сравнительная калькуляция затрат на производство керамического кирпича (полнотелого) М125 на основе керамической массы, мас. %: суглинок – 50; отходы углеобогащения – 50 (базовый заводской вариант) и керамического кирпича (полнотелого) М125 на основе разработанной керамической массы, следующего состава, мас. %: отходы углеобогащения – 70; ил – 30

Таблица 5.6

**Сравнительная калькуляция затрат на производство
керамического кирпича М125**

№ п/п	Наименование статей затрат	Затраты на производство 1 тыс. шт., грн.	
		базового	разработанного
1	Сырьё и материалы	90,00	72,00
2	Зарплата основная	170,50	172,25
3	Начисление на зарплату	64,80	64,37
4	Топливо технологическое	464,46	215,46
5	Электроэнергия	220,08	218,20
6	Цеховые расходы	96,96	80,10
7	Содержание оборудования	260,40	260,40
8	Общезаводские расходы	172,86	243,00
9	Технологические потери	41,40	41,40
10	Вода на производство	54,90	54,90
11	Рекультивация земель	30,06	19,86
12	Отчисления на оздоровление, спортивные и др. работы	1,08	1,08
13	Геолого-разведочные работы	3,20	1,26
14	Коммунальный налог	24,60	3,80
15	Содержание дорог	20,52	16,20
16	Инновационный фонд		20,40
	Всего затрат	1717,70	1485,30
	Рентабельность, 20 %		
	Прибыль	343,55	323,00
	Оптовая цена	2061,29	1808,00
	Налог на добавленную стоимость, 20%	412,26	361,16
	Отпускная цена	2473,55	2169,16

Экономический эффект при производстве полнотелого керамического кирпича марки 125 с добавкой ОСВ, по сравнению с базовым вариантом, грн., рассчитывается по формуле (5.4) [239]:

$$\mathcal{E}_1 = (C_1 - C_2) \cdot A, \quad (5.4)$$

где C_1 – затраты на производство 1000 шт. керамического кирпича по базовому варианту, грн;

C_2 – затраты на производство 1000 шт. керамического кирпича М125 с добавкой ОСВ (30 %) по новому варианту, грн;

A – годовой планируемый выпуск керамического кирпича, 1,0 млн шт.;

N – количество отходов (сырья), применяемых при изготовлении кирпича, 10,5 тыс. тонн.

Экономический эффект, получаемый от предотвращения оплаты за содержание отвалов и консервации отходов, грн, определяется по формуле (5.5):

$$\mathcal{E}_2 = (C_3 + C_4) \cdot N \cdot K_0 \cdot K_m, \quad (5.5)$$

где C_3 – затраты на содержание 1 т отходов на отвалах (свалке), грн;

C_4 – затраты на депонирование 1 т отходов, грн;

N – количество отходов в тоннах, используемых при изготовлении кирпича в год;

K_m – коэффициент, учитывающий характер хранения отходов ($K_m = 3$);

K_0 – коэффициент, учитывающий расположения места при складировании отходов ОСВ.

Экономический эффект, получаемый при высвобождении плодородных земель от отходов, грн, определяется по формуле (5.6):

$$\mathcal{E}_3 = C_5 \cdot S, \quad (5.6)$$

где C_5 – стоимость 1 га земли, грн;

S – площадь земель, высвобождаемых от размещения отходов (или предотвращающих размещение отходов), га.

Расчетный экономический эффект составляет:

$$\mathcal{E}_1 = (2473,55 - 2169,16) \cdot 1,0 \cdot 10^3 = 304,39 \text{ тыс. грн};$$

$$\mathcal{E}_2 = (7,92 + 2,46) \cdot 1050 \cdot 3 \cdot 3 = 98,09 \text{ тыс. грн};$$

$$\mathcal{E}_3 = 50000 \cdot 2,46 = 123,0 \text{ тыс. грн.}$$

Суммарный расчетный экономический эффект от использования иловых осадков сточных вод в производстве 1,0 млн керамического кирпича составит:

$$\sum \mathcal{E}_i = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 = 304,39 + 98,09 + 123,0 = 525,5 \text{ тыс. грн,}$$

или 525,5 грн на 1000 шт. кирпича.

5.3.2 Расчет технико-экономической эффективности при изготовлении стеновой керамики на основе системы «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам»

Экономическая эффективность применения отходов в составе керамической массы при производстве керамического кирпича различных марок определялась по снижению себестоимости 1000 шт. кирпича по сравнению с базовым заводским вариантом.

Ожидаемый годовой экономический эффект от выпуска изделий определялся по формуле:

$$\mathcal{E} = (П - E_n \cdot K) \cdot A, \quad (5.7)$$

где $П = C_1 - C_2$ – прирост прибыли от реализации нового вида продукции, грн;

C_1, C_2 – стоимость соответственно базового и разработанного материалов, грн;

E_n – годовая процентная банковская ставка;

$K = D/A$ – удельные дополнительные капитальные вложения на производство нового вида продукции, грн /тыс. шт.;

D – дополнительные капитальные вложения на производство нового вида продукции, грн;

A – объем выпуска нового вида продукции в расчетном году, тыс. шт.

Сравнительная калькуляция себестоимости керамического кирпича различных марок базового на основе глинистого сырья (заводские данные) и разработанного состава керамической массы [230] с использованием суглинка, отходов углеобогащения и Na-Fe-содержащего красного шлама представлена в таблице 5.7.

Ожидаемый годовой экономический эффект от выпуска керамического кирпича М150 при ежегодном объеме выпуска 1 млн шт. составляет:

$$\text{Э} = (2241,64 - 1944,08 - 0,15 \cdot 28,70) \cdot 1,0 \cdot 10^3 = 293,25 \text{ тыс. грн.}$$

Таблица 5.7

**Сравнительная калькуляция затрат на производство
керамического кирпича М150**

№ п/п	Наименование статей	Затраты на производство 1 тыс. шт., грн	
		базового	разработанного
1	Сырье и материалы основные	97,60	78,35
2	Зарплата основная	185,33	187,15
3	Начисление на зарплату	70,47	69,85
4	Топливо технологическое	505,18	234,13
5	Электроэнергия	239,13	237,20
6	Цеховые расходы	105,44	87,08
7	Содержание оборудования	282,98	283,23
8	Общезаводские расходы	187,76	264,10
9	Технологические потери	44,91	44,84
10	Вода на производство	59,44	59,47
11	Рекультивация земель	32,54	21,46
12	Отчисление на оздоровление, спортивные и др. работы	1,14	0,93
13	Геолого-разведочные работы	2,06	1,18
14	Коммунальный налог	3,22	4,00
15	Содержание дорог	26,62	26,62
16	Инновационный фонд	22,15	22,17
	Всего затрат	1868,0	1620,07
	Рентабельность 20 %		
	Прибыль	373,64	324,01
	Оптовая цена	2241,64	1944,08
	Налог на добавленную стоимость, 20 %	448,33	388,82
	Отпускная цена	2690,00	2333,00

5.3.3 Расчет технико-экономической эффективности изготовления стеновой керамики на основе системы «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки»

Эффективность полной замены природного суглинистого сырья при производстве керамического кирпича на побочные продукты производства определялась по снижению стоимости 1000 шт. кирпича по сравнению с базовым заводским вариантом по формуле (5.7).

Сравнительные калькуляции себестоимости керамического кирпича М125 базового на основе глинистого сырья (заводские данные ПАО «Новоалександровский кирпичный завод») и керамического кирпича М200 на основе разработанного состава [196] с использованием вторичных продуктов обогащения ильменитовой руды Вольногорского горно-металлургического комбината, ила Центральной станции аэрации и Na-Fe-содержащих отходов газоочистки предприятия «Интерпайп» представлены в таблице 5.8.

Ожидаемый годовой экономический эффект от выпуска керамического кирпича М200 при ежегодном объеме выпуска 1 млн. шт. составляет:

$$\mathcal{E} = (2333,34 - 2025,96 - 0,15 \cdot 31,23) \cdot 1,0 \cdot 10^3 = 302,70 \text{ тыс. грн.}$$

Полная замена природного сырья на побочные продукты производства (сырье техногенного происхождения) позволяет улучшить качественные показатели керамического кирпича.

Экономический эффект, который образуется в результате освобождения земель от отходов:

$$\mathcal{E}_{зем} = C_2 \cdot S, \quad (5.8)$$

где C_2 – стоимость 1 гектара высвобождаемых земель, $C_2 = 40000$ грн;

S – площадь земель, освобождаемая от отходов, $S = 3,25$ га

Подставив значения в формулу (5.8), получаем:

$$\mathcal{E}_{зем} = 40000 \cdot 3,25 = 130,0 \text{ тыс. грн}$$

Таким образом, суммарный экономический эффект от использования побочных продуктов производства (сырья техногенного происхождения) составляет:

$$\Sigma \mathcal{E}_{\text{общ}} = \mathcal{E} + \mathcal{E}_{\text{зем}} = 302,70 + 130,0 = 432,70 \text{ тыс. грн.}$$

Таблица 5.8

**Сравнительные калькуляции затрат на производство
керамического кирпича М200**

№ п/п	Наименование статей	Затраты на производство 1 тыс. шт., грн	
		базового	разработанного
1	Сырье и материалы основные	101,59	81,56
2	Зарплата основная	192,91	194,80
3	Начисление на зарплату	73,36	72,70
4	Топливо технологическое	525,85	243,70
5	Электроэнергия	248,91	246,90
6	Цеховые расходы	109,76	90,65
7	Содержание оборудования	294,56	294,81
8	Общезаводские расходы	195,44	274,90
9	Технологические потери	46,75	46,67
10	Вода на производство	61,87	61,90
11	Рекультивация земель	33,87	22,34
12	Отчисление на оздоровление, спортивные и др. работы	1,19	1,19
13	Геолого-разведочные работы	2,15	1,22
14	Коммунальный налог	3,36	4,17
15	Содержание дорог	27,71	27,71
16	Инновационный фонд	22,96	23,08
	Всего затрат	1944,45	1688,30
	Рентабельность 20 %		
	Прибыль	388,89	337,66
	Оптовая цена	2333,34	2025,96
	Налог на добавленную стоимость, 20 %	466,66	405,20
	Отпускная цена	2800,00	2431,16

Выводы по разделу 5

В разделе приведены технологические решения производства стенового керамического кирпича при пониженных температурах обжига.

Также рассчитана технико-экономическая эффективность применения ресурсо- и энергосбережения которая достигается за счет эффективного использования побочных продуктов производства (сырья техногенного происхождения) при регулировании его вида и количества.

1. Результаты проведенных исследований по совместному использованию ила и отходов углеобогащения подтверждены при выпуске опытно-промышленной партии кирпича. Показатели строительно-технических свойств полученного кирпича марок 125 и 150, морозостойкостью 35 и 50, соответствуют требованиям ДСТУ Б В.2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови». Суммарный экономический эффект от использования ила в производстве стеновых изделий составит, в сумме, 525,5 грн на 1000 шт. кирпича. Экономия природного сырья – от 30 до 100%.

2. Опытные промышленные испытания разработанных составов сырьевых смесей с использованием суглинка, отходов углеобогащения и Na-Fe-содержащего красного шлама, проведенные на ПАО «Новоалександровский кирпичный завод», подтвердили достоверность лабораторных исследований. Получен керамический кирпич марок 150–200, средней плотностью 1400-1600 кг/см³ соответствующий требованиям стандарта. Продолжительность режима обжига сокращена на 20 %. Расчетный годовой экономический эффект от выпуска данного керамического кирпича составляет 293,2 грн на 1000 шт. кирпича.

3. При выпуске опытно-промышленной партии изделий с полной заменой природного сырья на побочные продукты производства (отходы обогащения ильменитовой руды, ил, Na-Fe-содержащий отход газоочистки) на ПАО «Новоалександровский кирпичный завод» получен кирпич марок 100 и 200, который соответствует требованиям стандарта. Расчетный экономический эффект составляет 302,7 грн на 1000 шт. кирпича. Экономия природного сырья – от 50 до 100 %.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В результате выполнения диссертационной работы решена научно-прикладная проблема снижения температуры обжига стеновой керамики путем разработки физико-химических основ изготовления низкообжиговой стеновой керамики за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями. Основные положения теоретических и экспериментальных исследований сформулированы следующим образом:

1. 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.

2. 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. Содержание ультрадисперсных частиц, а также количество комплексов катионов натрия и железа на поверхности ультрадисперсных и микрочастиц сырьевой смеси увеличивается на 13–16 % по сравнению с механической активацией. При этом в процессе формирования структуры с участием флюсующего действия в контактных зонах Na-Fe-содержащих соединений, наблюдается интенсивное образование в них эвтектических

расплавов с последующей их кристаллизацией при более низких температурах. Это позволяет снизить температуру обжига кирпича-сырца с 950–970 до 850–870 °С. По результатам рентгеновского анализа после обжига при температуре 750–800 °С в образцах на основе механически диспергированного сырья, а также в присутствии Na-Fe-содержащих компонентов образуются соединения более сложного состава, такие как ферознстатит $(\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,885})(\text{Fe}_{0,383}\text{Mg}_{0,617})\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{K}(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$, пироксен $(\text{Mg}_{0,922}\text{Fe}_{0,078})(\text{Ca}_{0,718}\text{Na}_{0,282}\text{Fe}_{0,021})$, по сравнению с неактивированными сырьевыми массами.

3. 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.

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

- установлено, что в системе керамических масс «суглинок – отходы углеобогащения - ил» при введении ила в количестве 30 % в сырьевую смесь из суглинка снижается температура обжига с 950 до 850 °С при прочности

материала 14,8 МПа, а в сырьевую смесь из отходов углеобогащения – с 1000 °С до 850–870 °С при прочности материала 17,5 МПа, морозостойкость увеличивается с 35 до 50 циклов и снижается теплопроводность от 0,7 до 0,45–0,46 Вт/м·К;

- выявлено, что в системе «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки» при полной замене природного сырья при температуре обжига 870 °С возможно получение стеновой керамики прочностью 20,6 МПа и средней плотностью 1350 кг/м³;

- методом ртутной порометрии установлено, что с увеличением температуры обжига керамических масс предложенных систем с 800 до 850 °С происходит увеличение на 15 % количества безопасных пор (размером менее 1 мкм).

5. В результате исследования технологических особенностей разработанных систем было установлено, что в системе «суглинок – отходы углеобогащения – ил» при введении ила, содержащего ПАВ, в керамическую массу на основе суглинка снижается ее коэффициент чувствительности к сушке на 33 %, а в сырьевую смесь из отходов углеобогащения – на 19 %.

Определены оптимальные технологические параметры формования: в системах «побочные продукты обогащения ильменитовой руды – ил – Na-Fe-содержащий отход газоочистки» оптимальная формовочная влажность сырца составляет 17–18 %, удельное давление прессования – 3,5 МПа; в системах «суглинок – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий красный шлам» и «суглинок – ил – Na-Fe-содержащий продукт газоочистки» оптимальная формовочная влажность составляет 16–17 %, удельное давление прессования 2–3 МПа.

6. Разработаны технологические решения производства стенового керамического кирпича при пониженных температурах обжига на основе природного и техногенного сырья, марок 100–200, 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) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови».

Расчетная технико-экономическая эффективность применения разработанных решений, в зависимости от сырья и марки кирпича составляет от 293 грн. до 525 грн. на 1000 шт. кирпича. Экономия природного сырья – от 30 до 100 %.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Августинник А. И. Керамика / А. И. Августинник. – Л.: Лениздат, 1975. – 591 с.
2. Абакумов А. Е. Пути улучшения структуры бруса при пластическом формовании керамической массы / А. Е. Абакумов, В. М. Погребенков, К. В. Макаров, В. В. Горбатенко // Строительные материалы. – 2011. – № 2. – С. 18–20
3. Берман Р. З. Использование жесткого формования – метод реконструкции кирпичных заводов / Р. З. Берман // Строительные материалы. – 1995. – № 5. – С. 25–26.
4. Химическая технология керамики и огнеупоров / [П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной и др.] ; под ред. П. П. Будникова, Д. Н. Полубояринова. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
5. Кондратенко В. А. Определение оптимальных параметров формования сырца при полусухом способе прессования керамического кирпича / В. А. Кондратенко, В. Н. Пешков, Д. В. Следнев // Строительные материалы. – 2006. – № 1. – С. 28-29.
6. Иванюта Г. Н. Производство керамического кирпича методом полусухого прессования / Г. Н. Иванюта // Строительные материалы. – 1999. – № 9. – С. 33.
7. Шлегель В. Ф. Перспективы повышения качества кирпича / В. Ф. Шлегель // Строительные материалы. – 2000. – № 2. – С. 30–31.
8. Коляда С. В. Промышленность строительных материалов в 2002 году / С. В. Коляда // Строительные материалы. – 2003. – № 2. – С. 2–4.
9. Мороз И. И. Технология строительной керамики / И. И. Мороз – К.: Вища школа, 1980. – 384 с.
10. Кондратенко В. А. Современная технология и оборудование для производства керамического кирпича полусухого прессования /

- В. А. Кондратенко, В. Н. Пешков // Строительные материалы. – 2003. – № 2. – С. 18–19.
11. Бутт Ю. М. Общая технология силикатов / Ю. М. Бутт, Г. Н. Дудеров, М. А. Матвеев – М.: Стройиздат, 1976. – 600 с.
 12. Злобин В. И. Организация производства кирпича полусухого прессования с повышенной пустотностью / В. И. Злобин, В. Б. Игнатов, Б. Т. Петренко//Промышленность керамических строительных материалов и пористых заполнителей. – М.: ВНИИЭСМ, 1977. – Вып. 7.– С. 6–9.
 13. Истомин В. И. Подбор оптимального фракционного состава аргиллитов для производства кирпича / В. И. Истомин, В. Я. Толкачев, Н. Ж. Сорокин // Строительные материалы. – 1980. – № 4. – С. 23–24.
 14. Боженков П. И. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности / П. И. Боженков, И. В. Глибина, Б. А. Григорьев.– М.: Стройиздат, 1986. – 136 с.
 15. Матвеев Г. Н. Новые прогрессивные способы производства изделий / Г. Н. Матвеев, Н. Н. Сотник // Промышленность строительных материалов. Сер. 4: Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей: Информ. сб. Отеч. опыт. – М.: ВНИИЭСМ, 1989. – Вып. 4. – С. 10–12.
 16. Завадский В. Ф. О перспективах керамической черепицы из суглинистого сырья / В. Ф. Завадский, Н. В. Собянин // Современные строительные материалы: тр. науч.-техн. юбилейной конф. – Новосибирск, 2000. – С. 43–44.
 17. Альперович И. А. Керамические стеновые материалы и теплоизоляционные материалы в современном строительстве / И. А. Альперович // Строительные материалы.– 1997. – № 6. – С.17–19.
 18. Стороженко Г. И. Технология производства и сравнительный анализ пресс-порошков для строительной керамики из механоактивированного сырья / Г. И. Стороженко, В. Ф. Завадский, А. В. Пашков // Строительные материалы. – 1998. – № 12. – С. 6–7.

19. Котляр В. Д. Перспективы развития производства керамического кирпича полусухого прессования / В. Д. Котляр, Ю. В. Терехина, Ю. И. Небежко // Строительные материалы. – 2010. – № 2. – С. 6–7.
20. Логвиненко Д. М. Экспериментальное исследование режимов обжига кирпича полусухого прессования из сырья Чечельницкого месторождения / Д. М. Логвиненко, Р. А. Пилипенко, В. С. Пикашов, А. В. Пилипенко, В. В. Почупайло, Е. Г. Олейник // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 3. – С. 28–32.
21. Езерский В. А. Разработка составов шихт для производства лицевого керамического кирпича / В. А. Езерский, Д. В. Кролевецкий // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2007. – № 8. – С. 16–18.
22. Хиснуллин М. Ш. Производство лицевого керамического кирпича из высокочувствительного к сушке глинистого сырья / М. Ш. Хиснуллин, Б. П. Тарасевич // Строительные материалы. – 2006. – С. 10–13.
23. Стороженко Г. И. Опыт работы кирпичных заводов полусухого прессования с эффективной массоподготовкой глинистого сырья / Г. И. Стороженко, Г. В. Болдырев // Строительные материалы. – 2011. – С. 3–5.
24. Тарасевич Б. П. Новые технологии производства керамического кирпича / Б. П. Тарасевич // Строительные материалы. – 1992. – № 5. – С. 18–19.
25. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / [под ред. И. Я. Гузмана]. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
26. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: учеб. для вузов / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М.: Высшая школа. – 1988. – 400 с.
27. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.

28. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. В. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 333 с.
29. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. – М.: Стройиздат. – 1997. – 240с.
30. Грим Р. Е. Минералогия глин / Р. Е. Грим. – М.: ИЛ, 1959. – 450 с.
31. Уоррел У. Глины и керамическое сырьё / У. Уоррел. – М.: Мир, 1978. – 237 с.
32. Мчедлов-Петросян О. П. Изменение глин при нагревании / О. П. Мчедлов-Петросян // Физико-химические основы керамики. – М.: Госстройиздат, 1956. – С. 95-113.
33. Августинник А. И. Физическая химия силикатов / А. И. Августинник – М.: Стройиздат, 1966. – 420 с.
34. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво / [Р. Ф. Рунова, В. І. Гоц, І. І. Назаренко, В. Й. Сівко, П. С. Шилюк, В. Н. Старчук, В. І. Братчун, А. М. Пługін, М. А. Саницький] – К.: УВПК „ЕксОб” – 2008. – 360с.
35. Келер Э. К. О поведении каолина при нагревании / Э. К. Келер, А. И. Леонов // Успехи химии. – 1963. – Т. 22, № 3. – С. 334–354.
36. Будников П. П. К термодинамике изменения каолинита при нагревании / П. П. Будников, О. П. Мчедлов-Петросян. – ДАН СССР, 1960. – № 12. – С. 349–356.
37. Гывлюд Н. Н. Улучшение качества керамзитового гравия введением в шихту магний железосодержащей добавки / Н. Н. Гывлюд, И. В. Солоха, М. Г. Пона, И. В. Луцюк // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2000. — С. 172-173.
38. Кошляк Л. Л. Производство изделий строительной керамики / Л. Л. Кошляк, В. В. Калиневский. – М.: Высшая школа, 1990. – 207 с.

39. Золотаревский А. З. Производство керамического кирпича /А. З. Золотаревский, Е. Ш. Шейнман. – М.: Высшая школа, 1989. – 264 с.
40. Книгина Г. И. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей: Учеб. пособие / Г. И. Книгина, Э. Н. Вершинина, Л. Н. Тацки – М.: Высшая школа, 1985. – 223 с.
41. Онацкий С. П. Производство керамзита / С. П. Онацкий – М.: Стройиздат, 1987. – 333 с.
42. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г. В. Куколев – М.: Высшая школа, 1966. – 463 с.
43. Крупа А. А. Химическая технология керамических материалов: учеб. пособие / А. А. Крупа, В. С. Городов – К.: Высшая школа, 1990. – 399 с.
44. Эйтель В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 1056 с.
45. Hedvall J. A. Zeitschrift für Elektrochemie und Physikalische / J. A. Hedvall, L. Wikdahl // Chemie. – 1940. – № 46. – P.455–458.
46. Молчанов В. И. Активация минералов при измельчении / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов–М.: Недра,1988.–208 с.
47. Шабанова Г. М. Безклінкерні в'язучі матеріали лужної активації / Г. М.Шабанова, К. В. Попсуй, Д. Ю. Марков та ін. // Сборник научных трудов «Вестник НТУ ХПИ»: Хімія, хімічна технологія та екологія № 52 – 2010.
48. Барабаш И. В. Бетоны на механоактивированных минеральных вяжущих. Дисс...доктора т. н.: 05.23.05 / Барабаш Иван Васильевич. – Одесса, 2004.–313 с.
49. Mechanical powder production process boosts surface engineering application // Metallurgia. – 1994. – Vol. 61. – № 9. – P. 273–274.
50. Стороженко Г. И. Технология производства изделий стеновой керамики из активированного глинистого сырья. Дисс...доктора т. н.: 05.23.08 / Стороженко Геннадий Иванович. – Новосибирск, 2000.– 231с.

51. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с
52. Круглицкий Н. Н. Активационное диспергирование глинистого сырья в технологии строительной керамики / Н. Н. Круглицкий и др. // Изв. СО АН СССР. – Сер. Хим. наук. – Вып.6. – № 14. – С. 26–30.
53. Болдырев В. В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР / В. В. Болдырев // В сб. Механохимический синтез в неорганической химии. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. Т – 1991. – С. 7.
54. Boldyrev V. V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation / V. V. Boldyrev, S. V. Pavlov, E. L. Goldberg // Intern. J. of Mineral Processing.–1996. – Vol. 44–45. – P. 181–185.
55. Ахлюстина Н. В. Физические процессы при ударном разрушении материалов в измельчителе с ротором встречного вращения / Н. В. Ахлюстина, В. М. Таугер // Изв. Вузов. Горный журнал. – 2007. – № 3. – С. 11–17.
56. Ляпцев С. А. Теоретический анализ движения и удара частицы обогащаемого материала о наклонную плоскость / С. А. Ляпцев, В. Я. Потапов, В. В. Потапов, Д. В. Матвеев, Ю. Г. Феклистов //Изв.вузов. Горный журнал. – 2007. – № 1. – С. 110–113.
57. Ахлюстина Н. В. Варианты разрушения частицы в измельчителе встречного удара / Н. В. Ахлюстина, В. М. Таугер // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2013. – № 11. – С. 1562–1566.
58. Стрелов К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. – М.: Металлургия, 1978. – 376 с.
59. Шрадер Р. Механохимия твердых тел / Р. Шрадер // В кн. «Наука и человечество». – М.: Наука, 1969. – С. 370–385.
60. Щербакова М. Я. Изучение механически активированных слоистых силикатов методом ЭПР / М. Я. Щербакова и др. // Докл. АН СССР. – 1978. – Том 240. – № 3. – С. 714–717.

61. Щелочные и щелочно-земельные гидравлические вяжущие и бетоны / [под общей ред. проф. В. Д. Глуховского]– К.: Вища школа, 1987–232с.
62. Кривенко П. В. Специальные шлакощелочные цементы / П. В. Кривенко – К. : Будівельник, 1992. – 192 с.
63. Кривенко П. В., Щелочные цементы: монография / [П. В. Кривенко, Р. Ф. Рунова, М. А. Саницкий, И. И. Руденко].– Киев: издательство ООО «Основа», 2015. – 448 с.
64. Ребиндер П. А. Избранные труды: Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 382 с.
65. Третинник В. Ю. Влияние обменных катионов и ультразвука на образование коагуляционных структур дисперсий глинистых минералов / В. Ю. Третинник, В. В. Симуров и др. // Научные основы технологии и развития производства стеновой строительной керамики в Украинской ССР. – Киев, 1970. – С. 73–90.
66. Злачевская Р. И. Исследования взаимодействия глин с кислыми и щелочными растворами в процессе их набухания / Р. И. Злачевская, В. И. Дивисилова и др. // Связанная вода в дисперсных системах. – Вып. 3. – М.: Издательство МГУ, 1974. – С. 4–19.
67. Григорьева Т. Ф. Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и ряда органических и неорганических кислот. Исследование методом ИК-спектроскопии / Т. Ф. Григорьева, И. А. Ворсина и др. // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 214–220.
68. Круглицкий Н. Н. Понижители вязкости дисперсий каолина / Н. Н. Круглицкий, В. В. Мищенко и др. // Украинский химический журнал. – 1980. – Т. 46. – № 6. – С. 628–629.
69. Морару В. Н. Влияние поверхностно-активных веществ и рН среды на электрокинетические и реологические свойства каолинита/В. Н. Морару и др. // Украинский химический журнал.–1986.– Т. 52. –№ 3.–С.259–263.

70. Васильев Н. Г. Исследование катионообменной способности каолинита различной степени кристалличности / Н. Г. Васильев, Л. В. Головкин и др. // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38. – № 5. – С. 847–852.
71. Мдибнишвили О. М. Природа функциональных групп и их связь с активностью глинистых минералов / О. М. Мдибнишвили, Л. Я. Уридия // Глины и глинистые минералы. – М.: Стройиздат, 1969. – С. 107–108.
72. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – С. 111–118.
73. Abdelaoui M. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill / M. Abdelaoui, E. Gaffet // Acta metallurgica et mater. – 1995. – P. 37–46.
74. Болдырев В. В. Спекание керамики из механически активированных порошков / В. В. Болдырев и др. // Тез. Докл. V Всесоюзного семинара «Дезинтеграторная технология». – Таллинн. – 1987. – С. 49–52.
75. Saito F. Mechanochemistry and processing of inorganic material / F. Saito // Shigen to Sozai: J. Of the Maining a. Material Processing Inst, of Japan. – 1995. – Vol. 8. – P. 515–522.
76. Гегузин Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин – М.: Наука, 1984. – 312 с.
77. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
78. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / [Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева]. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. – 822 с.
79. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / [Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др.]. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1972. – 448 с.
80. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 542 с.
81. Вакалова Т. В. Перспективное глинистое сырье для тонкой и строительной керамики / Т. В. Вакалова, Т. А. Хабас, В. И. Верещагин, А. А. Решетников // Стекло и керамика. – 1999. – № 8. – С. 12–15.

82. Голик В. И. Охрана окружающей среды утилизацией отходов горного производства : учеб. для вузов / В. И. Голик, И. Д. Алборов – М.: Недра, 1995. – 126 с.
83. Завадский В. Ф. Керамические стеновые материалы (Сырье, технология) / В. Ф. Завадский, Э. А. Кучерова – Новосибирск: НГАСУ, 2002. – 84 с.
84. Горшков В. С. Использование металлургических шлаков в промышленности строительных материалов / В. С. Горшков, С. Е. Александров, С. И. Иващенко // Журнал Всесоюзного химического общества им. Менделеева. – Т. XXVII. – 1982. – № 5. – С. 566–568.
85. Гуров Н. Г. Расширение сырьевой базы для производства высококачественной стеновой керамики / Н. Г. Гуров, Л. В. Котлярова, Н. Н. Иванов // Строительные материалы. – 2007. – №4. – С. 62–64.
86. Костюкова Е. О. Промышленные отходы – сырье для строительных материалов будущего: Иркутский регион / Е. О. Костюкова, В. В. Барахтенко, Е. В. Зелинская, Ф. А. Шутов // Экология урбанизированных территорий . – 2009. – № 4. – С. 73–74.
87. Шильцина А. Д. Керамические плитки из зернистого техногенного сырья / А. Д. Шильцина, В. М. Селиванов // Стекло и керамика. – 2000. – № 7. – С. 24–28.
88. Напрямки і перспективи використання відходів металургійної, гірничорудної та хімічної промисловості в будівництві (видання друге, виправлене та доповнене) / [В. І. Большаков, Г. М. Бондаренко, А. І. Головки, О. Ю. Зільберман, П. В. Кривенко, В. О. Неведомський, О. П. Нікіфоров, М. І. Шімон, С. А. Щербак]. – Дніпропетровськ: Gaudeamus, 2000. – 140 с.
89. Шабанова Г. Н. Изготовление сегнето-керамических изделий из материалов на основе барийстронциевых титанатов / Г. Н. Шабанова, Е. В. Христинич, С. М. Логвинков, О. Л. Резинкин // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2012. – № 32. – С. 82-86.

90. Быстров Г. А. Опыт использования золы-уноса ТЭЦ в производстве керамического кирпича / Г. А. Быстров // Строительные материалы.- 2005. – № 2. – С. 29–30.
91. Верещагин В. И. Моделирование структуры и оценка прочности строительной керамики из грубозернистых масс / В. И. Верещагин, А. Д. Шильцина, Ю. В. Селиванов // Строительные материалы. – 2007. – № 6. – С. 38–40.
92. Теплоизоляционный материал на основе боя стекла, подвергнутого механохимической активации / А. В. Гороховский, Д. В. Мещеряков, И. Н. Бурмистров [и др.] // Стекло и керамика. – 2010. – № 1. – С. 6–9.
93. Зубехин А. П. Повышение качества керамического кирпича с применением основных сталеплавильных шлаков / А. П. Зубехин, Довженко И. Г. // Строительные материалы. – № 4. – 2011. – С. 57–59.
94. Довженко И. Г. Эффективность применения сталеплавильных шлаков в грубозернистых массах для производства керамического кирпича / И. Г. Довженко // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2011. – № 4. – С. 78–82.
95. Еромасов Р. Г. Эффективность использования кварцсодержащих техногенных продуктов для производства керамических строительных материалов / Р. Г. Еромасов, Э. М. Никифорова, Т. В. Ступко, Е. Д. Кравцова, Ю. Е. Спектор // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2013. – № 4. – С. 24–29.
96. Еромасов Р. Г. Формирование структуры облицовочной керамики на базе грубозернистого техногенного сырья / Р. Г. Еромасов, Э. М. Никифорова, Т. В. Ступко, О. В. Раева, И. Я. Шесаков // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2013. – № 4. – С. 560–565.
97. Еромасов Р. Г. Исследование спекания облицовочных керамических масс на основе нефелинового шлама / Р. Г. Еромасов, Э. М. Никифорова, Т. В. Ступко, Н. А. Бабицкий, М. Н. Васильева,

- Н. С. Симонова // *Фундаментальные исследования. Технические науки.* – 2013. – № 8. – С. 832–837.
98. Ашмарин Г. Д. Строительная керамика на основе местных глинистых пород и алюмокарбонатсодержащих отходов производства изопропелена / Г. Д. Ашмарин, Н. Р. Мустафин // *Стекло и керамика.* – 2006. – № 9. – С. 13–14.
99. Рассказов В. Ф. Производство строительных материалов с использованием техногенных отходов / В. Ф. Рассказов, Г. Д. Ашмарин, А. Н. Ливада // *Стекло и керамика.* – 2009. – № 1. – С. 5.
100. Катюшина А. Г. Использование отходов в производстве строительных материалов / А. Г. Катюшина, Г. В. Бондаренко // *Строительные материалы.* – 2008. – № 2. – С. 38–40.
101. Барахтенко В. В. Исследование свойств современных строительных материалов на основе промышленных отходов / В. В. Барахтенко, А. Е. Бурдонов, Е. В. Зелинская, Н. А. Толмачева, А. В. Головнина, В. Э. Самороков // *Фундаментальные исследования. Технические науки.* – 2013. – № 10. – С. 2599–2603.
102. Усманова Т. В. Условия образования скоплений ценных компонентов как классификационный признак техногенных месторождений / Т. В. Усманова, Л. П. Рихванов // *Фундаментальные исследования.* – 2013. – № 8. – С. 745–749.
103. Гивлюд М. М. Атмосферо-, біо- та хімічно стійкі захисні покриття для лицьової цегли / М. М. Гивлюд, І. Л. Найвер, В. М. Терлецький // *Зб. праць Луцького національного технічного університету.* – Луцьк : ЛНТУ, 2012. – Вип. 5. – С. 51–56.
104. Приходько А. П. Складирование отходов глиноземного производства / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай // *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури.* – 2005. – № 5. – С. 31–34.
105. Строительные материалы, модифицированные минеральными дисперсными системами техногенного происхождения: монография /

- [В. И. Большаков, А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, В.Н.Тихонов, А.П.Погостнов, О.А.Зорина,М.В.Пилавов,В.И. Кононов]. – Луганск : Изд-во ВНУ им. Владимира Даля, 2012. – 200 с.
106. Жаростойкие теплоизоляционные материалы на основе неорганических вяжущих и минеральных волокон : монография / [В. И. Большаков, Н. В. Шпирько, А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, А. П. Погостнов, Н. Д. Андрийчук, М. В. Пилавов, В. И. Кононов]. – Луганск : Изд-во ВНУ им. Владимира Даля, 2012. – 222 с.
107. Стеновые керамические изделия с использованием осадков сточных вод / [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.
108. Приходько А. П. Использование отходов при производстве портландцементного клинкера / А. П. Приходько, Л. С. Савин, Н. С. Сторчай, Д. В. Кононов, Е. А. Энвальт // Строительство, материаловедение, машиностроение. – Днепропетровск: ПГАСА, 2009. – Вып. 50. – С. 421–425;
109. 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.
110. Приходько А. П. Эффективное применение техногенного сырья в вяжущих и бетонах / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Д. О. Маляр, Д. В. Кононов, В. О. Коваленко // Строительство, материаловедение, машиностроение. Серия: Создание высокотехнологических социо-комплексов в Украине на основе концепции сбалансированного (устойчивого) развития. – Днепропетровск: ПГАСА, 2011. – Вып. 60. – С. 142–148.

111. Сторчай Н. С. Эффективное использование активных минеральных пуцолановых добавок / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Д. О. Маляр, Д. В. Кононов, А. С. Ломакина // Строительство, материаловедение, машиностроение. Серия: Безопасность жизнедеятельности. – Днепропетровск: ПГАСА, 2010. – Вып. 52. – С. 154–161.
112. Костарев С. Н. Разработка автоматизированной системы мониторинга и управления природно-техническими системами утилизации отходов / С. Н. Костарев, Т. Г. Середя, М. А. Михайлова // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2013. – № 6. – С. 273–277.
113. 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 та архітектури. – Макіївка: ДонНАБА, 2010. – Вип. 2010-5(85), т. II. – С. 433-442.
114. Пат. 59373 Україна, МПК С04В 28/04. В'яжуче / Приходько А. П., Савін Л. С., Сторчай Н. С., Маляр Д. О, Кононов Д. В.; заявники і патентовласники: Приходько А. П., Савін Л. С., Сторчай Н. С., Маляр Д. О, Кононов Д. В. – № и 2010 13264; заявл. 08.11.2010; опубл. 10.05.2011. Бюл. № 9.– 4 с.
115. 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.
116. Денисов Г. А. Техногенные отходы – энергетические консервы для отрасли строительных материалов / Г. А. Денисов // Достижение строительного материаловедения : Сб. науч. ст., посвященный 100-летию со дня рождения П. И. Боженова. – СПб.: Изд-во ОМ-Пресс, 2004. – С. 39–45.

117. Пиявский С. А. Численные методы принятия решений в системах автоматизированного проектирования / С. А. Пиявский – Куйбышев : Изд-во Куйбышевск. гос. ун-та, 1986. – 92 с.
118. Бурмистров В. Н. Повышение эффективности производства керамического кирпича / В. Н. Бурмистров, Г. В. Ведерников // Достижения строительного материаловедения : Сб. науч. ст., посвященный 100-летию со дня рождения П. И. Боженова. – СПб.: Изд-во ОМ-Пресс, 2004. – С. 140.
119. Буравчик Н. И. Перспективные направления утилизации отходов добычи и сжигания углей / Н. И. Буравчик. – Ростов-на-Дону: Изд. Института механики и прикладной математики им. И. И. Воровича Южного федерального университета, 2009. – С.165–171.
120. Баталин Б. С. Нанотехнология и строительные материалы / Б. С. Баталин // Технологии бетонов. – 2009. – № 7–8. – С. 78–79.
121. Баталин Б. С. Применение отходов угольных шахт в качестве сырья для получения керамического кирпича / Б. С. Баталин, Т. А. Белозерова, С. Э. Маловер, М. Ф. Гайдай // Изв. вузов. Строительство. – 2010. – № 11–12. – С. 21–25.
122. Максимович Н. Г. Рост кристаллов и другие процессы в гелеобразных средах при химическом загрязнении грунтов / Н. Г. Максимович // Минералогия техногенеза. – Миасс, 2007. – С. 189–212.
123. 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.
124. Nanocomposite layers of ceramic oxides and metals prepared by reactive gas-flow sputtering : [Электронный ресурс] / M. Birkholz, U. Albers, T. Jung. – 2004. – P. 279–285. – Режим доступа : <http://www.portalnano.ru/>
125. Шкарлинский О. Ф. Зависимость основных характеристик стеновой керамики из местного сырья с добавками попутных продуктов

- производства от состава газовой среды при обжиге / О. Ф. Шкарлинский, П. М. Руденко, А. С. Садунас // Влияние газовой среды на химическую реакцию в производстве силикатных материалов: сб. тр. – Вильнюс, 1974. – С. 58–67.
126. Бек М. В. Керамзит из глин с аморфными и кристаллическими добавками / М. В. Бек, Н. В. Чубатюк // Строительные материалы и конструкции. – 1980. – № 3. – С. 13.
127. Якунин В. П. Использование отходов угледобычи и углеобогащения для керамических изделий / В. П. Якунин, А. А. Агроскин. – К.: Госстрой УССР, 1983. – 50 с.
128. Barton G. Energy and Environmental Research Corporation Irvine, California, USA, “Fate of Metals in Waste Combustion System” Combust. / G. Barton, W. D. Clark, W. R. Seeker // Sci and Tech. – 1990. – Vol. 74. – P. 327–342.
129. Элинзон М. П. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных изделий / М. П. Элинзон, С. Г. Васильков. – М.: Стройиздат, 1980. – 223 с.
130. Явруян Х. С. Структурообразование и свойства пористой строительной керамики на основе отходов углеобогащения: дис... канд. техн.: наук. 05.23.05 / Х. С. Явруян – Ростов-на-Дону, 2003. – 170 с.
131. Яковлев С. В. Первый в России завод по снижению осадков сточных вод / С. В. Яковлев // Водоснабжение и сантехника. – 1997. – № 12. – С. 6–7.
132. Лялинов А. Н. Использование минеральных отходов промышленности в производстве строительных материалов / А. Н. Лялинов, Б. З. Чистяков — Л.: Стройиздат. – 1984. – 152 с.
133. Сайбулатов С. Ж. Завод керамических стеновых материалов на основе зол ТЭС / С. Ж. Сайбулатов, А. Н. Собенников // Строительные материалы. – 1990. – № 12. – С. 8–10.
134. Элинзон М. П. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов / М. П. Элинзон, С. Г. Васильков. – М.: Стройиздат, 1980. – 223 с.

135. Сайбулатов С. Ж. Исследование тепло- и массообмена в процессе обжига керамических материалов на основе зол ТЭС / С. Ж. Сайбулатов, М. Кулбеков // Строительные материалы. – 1980. – № 2. – С. 26–28.
136. Сайбулатов С. Ж. Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС / Сайбулатов С. Ж. – М.: Стройиздат, 1990. – 248 с.
137. Фадеева В. С. Эффективные керамические изделия на основе агренской глины, фосфорных отходов и отходов обработки мрамора / В. С. Фадеева, С. А. Садыкова, В. П. Варламов // Строительные материалы. – 1981. – № 6. – С. 21–22.
138. Валишев Р. Ш. Пустотелый лицевой кирпич для сейсмических районов / Р. Ш. Валишев, Ф. И. Великанова, А. И. Ставчинский и др. // Строительные материалы. – 1981. – № 5. – С. 13.
139. Рудник Н. Н. Использование добавки гранулированного шлака для повышения механической прочности лицевого кирпича / Н. Н. Рудник, Д. И. Юрченко // Прочность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. – М.: ВНИИЭСМ, 1977. – Вып. 12. – С. 9–10.
140. Ефимов А. И. Эффективность действия минерализующих добавок / А. И. Ефимов, Э. М. Жукова, В. П. Варламов // Строительные материалы. – 1984. – № 7. – С. 24–25.
141. Иващенко П. А. Использование нефелиновых отходов в производстве стеновых материалов / П. А. Иващенко, В. П. Варламов, Д. А. Варшавская и др. // Прочность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. – М.: ВНИИЭСМ, 1977. – Вып. 6. – С. 5–8.
142. Демин Н. И. Использование колошниковой пыли при производстве кирпича / Н. И. Демин, И. С. Власова, И. А. Никитин и др. // Прочность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. – М.: ВНИИЭСМ, 1975. – Вып. 3. – С. 3–4.

143. Валишев Р. Ш. Пустотелый лицевой кирпич для сейсмических районов / Р. Ш. Валишев, Ф. И. Великанова, А. И. Ставчинский и др. // Строительные материалы. – 1981. – № 5. – С. 13.
144. Садыкова С. А. Улучшение свойств лессового кирпича / С. А. Садыкова // Строительные материалы. – 1980. – № 7. – С. 12.
145. Untersuchung über das Temperaturverhalten eines Tunnelbetons mit spezieller Gesteinskörnung / Diplomarbeit. – Wien. – 2004. – S. 156.
146. Гвоздь В. С. Глиняный кирпич на основе суглинков Коробковского месторождения и отходов обогащения железистых кварцитов КМА / В. С. Гвоздь, В. С. Лесовик // БТИСМ: Химия высокотемпературных неметаллических материалов. – Белгород, 1990. – С. 180–183.
147. Немец И. И. Использование отходов обогащения железистых кварцитов в производстве глиняного кирпича / И. И. Немец, А. И. Ефимов, Н. Н. Трубников // Сер. П.: Науч.-техн. реф.–М., 1980.–Вып. 6.– С.22–24.
148. Шильцина А. Д. Спекание и газообразование в керамических массах из местного сырья Хакасии // А. Д. Шильцина / Материалы Всероссийской науч.-техн. конф. – Томск. – 1998. – С. 53–55.
149. Шильцина А. Д. Новый вид непластичного сырья для производства строительной керамики / А. Д. Шильцина, В. М. Селиванов // Изв. вузов. Строительство. – 1998. – № 2. – С. 53–56.
150. Ефимов А. И. Железосодержащее техногенное сырье – эффективный компонент в производстве керамического кирпича / А. И. Ефимов, И. И. Немец // Современные проблемы строительного материало-ведения: Материалы шестых Академ. чтений РААСН. – Иваново, 2000.– 729 с.
151. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики / С. П. Ничипоренко – Киев: Наукова думка, 1971. – 72 с.
152. Бурмистров В. Н. Использование отходов угольной промышленности в качестве сырья для производства керамических стеновых изделий /

- В. Н. Бурмистров, Д. А. Варшавская, В. Т. Новинская, А. В. Шлыков // Обзорная информация. – М. : ВНИИЭСМ, 1976. – С. 42.
153. Gogu O. Utilizarea Zgunii de fumai pentru obtinerea placilor ceramice / O. Gogu, R. Abramovici, M. Enache // Mater constr. – 1976. – № 3. – S. 6.
154. Пат. 3985567 США, МК С04В 35/00. Способ обработки красного шлама кислотой с целью использования его для изготовления кирпича / Джон П., Патрик П. – № 507 089; заявл. 18.09.1974; опубл. 12.10.1976. Бюл. № 1.
155. Пат. 3879211 США, МК С04В 33/00. Способ обработки красного шлама кислотой с целью использования его для изготовления кирпича / Винстон А., Джон Ф., Хайер В. Ф. – № 369 913; заявл. 14.06.1973; опубл. 22.04.1975. Бюл. № 1–4.
156. Peplinkhouse H. Acoustik teles from solid wasts / H. Peplinkhouse // Journal Australien Ceramik Society. – 1975. – № 2. – S. 11
157. Глибина И. В. Многокомпонентная искусственная шихта для производства грубой строительной керамики / И. В. Глибина, Т. В. Кузнецова, В. Б. Зверев // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности: Сб. тр.–Л.: ЛИСИ, 1975.– № 101. – С. 28.
158. Глибина И. В. Использование побочных продуктов промышленности в производстве строительной керамики: Отчет о НИР № ГР 76014253 / И. В. Глибина – Л.: ЛИСИ. – 1977.
159. Кара-Сал Б. К. Повышение качества керамических изделий из глин путем изменения параметров среды обжига / Б. К. Кара-Сал // Строительные материалы. – 2004. – № 2. – С. 29.
160. Кучерова Э. А. Утилизация осадков сточных вод машиностроительных предприятий в производстве строительной керамики / Э. А. Кучерова, А. Ю. Папичев, С. В. Федорова // Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности. – М., 1968.

161. Патент РФ, МПК С04В 33/00. Керамическая масса для изготовления стеновых изделий, преимущественно кирпича керамического / А. В. Корнилов [и др.]; опубл. 27.11.01
162. Абрахимова Е. С. Исследование водонепроницаемости и трещиноватости структуры кислотоупоров, полученных с использованием отходов производств / Е. С. Абрахимова, В. З. Абрахимов // Материаловедение. – 2001. – № 10. – С. 52–56.
163. Долгий В. П. Исследование структурно-реологических свойств керамических масс для производства кирпича / В. П. Долгий, В. З. Абрахимов, Е. С. Абрахимова // Изв. вузов. Строительство. – 2004. – № 12. – С. 35–37.
164. Абрахимов В. З. Влияние железосодержащего шлака на структуру пористости керамического кирпича / В. З. Абрахимов, Е. С. Абрахимова, В. П. Долгий // Изв. вузов. Строительство. – 2006. – № 1. – С. 36–39.
165. Абрахимов В. З. Исследование фазового состава керамического кирпича ИК-спектроскопическим методом / В. З. Абрахимов, Е. С. Абрахимова // Изв. вузов. Строительство. – 2006. – № 5 – С. 41–44.
166. Абрахимов В. З. Термомеханические исследования керамического кирпича / В. З. Абрахимов, Е. С. Абрахимова // Изв. вузов. Строительство. – 2006. – № 7. – С. 12–16.
167. Бородин А. Н. Влияние карбонатного шлама на фазовые превращения при обжиге керамического кирпича / А. Н. Бородин, Д. Ю. Денисов, Е. С. Абрахимова, В. В. Шевандо, А. Г. Виткалов // Изв. вузов. Строительство. – 2007. – № 1. – С. 64–69.
168. Абрахимова Е. С. Влияние фазового состава на морозостойкость керамического кирпича / Е. С. Абрахимова // Изв. вузов. Строительство. – 2008. – № 4. – С. 28–30.
169. Абрахимов В. З. Влияние золошлакового материала на физико-механические свойства и фазовый состав кирпича на

- основе бейделлитовой глины / В. З. Абрахимов, В. В. Шевандо, А. В. Абрахимов, В. И. Кожевников, Е. В. Вдовина, Е. С. Абрахимова, С. Ж. Сайбулатов // Изв. Вузов. Строительство. –2008. – № 7. –С.20–25.
170. Шевандо В. В. Использование золошлакового материала на основе бейделлитовой глины в производстве керамического кирпича / В. В. Шевандо, А. В. Абрахимов, Е. В. Вдовина, В. З. Абрахимов, Е. С. Абрахимова // Промышленное и гражданское строительство. – 2008. – № 10. – С. 46–47.
171. Денисов Д. Ю. Использование золошлакового материала и солевых отходов от вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома в производстве керамического кирпича / Д. Ю. Денисов, В. З. Абрахимов // Промышленное и гражданское строительство. – 2010. – № 3. – С. 44–47.
172. 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.
173. 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.
174. 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
175. Сторчай Н. С. Технологічні основи формування техногенних відходів, в склад яких входять s,-p,-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.
176. 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.
177. 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: Зовніш-рекламсервіс, 2010. – Вип. 39. – С. 162–168.
178. 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.
179. 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.
180. Хигерович М. И. Глиняный кирпич, улучшенный добавками ПАВ / М. И. Хигерович, В. Е. Байер, Г. М. Слабышев // Строительные материалы. – 1979. – № 5. – С. 13–14.

181. Морару В. Н. Адсорбция катионных ПАВ на монтмориллоните из водных растворов / В. Н. Морару, С. А. Маркова, Ф. Д. Овчаренко // Украинский химический журнал, 1981. – Т. 47. – № 10. – С. 1062–1063.
182. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л. Н. Александрова. – М.: Стройиздат, 1980. – 123 с.
183. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян – М.: Стройиздат, 1986–408 с.
184. Будников П. П. Химия и технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкович, А. С. Бережной. – М. : Стройиздат, 1972. – 552 с.
185. Езерский В. А. К вопросу о технологии пористо-пустотелых керамических изделий / В. А. Езерский, Д. В. Кролевецкий // Строительные материалы, технологии, оборудование XXI века. – 2008. – № 5. – С. 28–29.
186. Будников П. П. Химия и технология строительных материалов и керамики / П. П. Будников – М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1966. – 607 с.
187. Шильцина А. Д. Закономерности формирования структуры и прогнозирование свойств строительной керамики из грубодисперсных масс. дис...доктора техн. наук: 05.23.05, 05.17.11 / Шильцина А. Д. – Абакан, 2004. – 374 с.
188. Коренькова Е. А. Научно-практические основы применения осадков сточных вод в керамических изделиях: дисс....канд. техн. наук: 05.23.05 / Коренькова Елена Анатольевна. – Самара, 2006. – 189с.
189. Лукин Е. С. Технический анализ и контроль производства керамики: учебн. пособие для техникумов. – 2-е изд., перераб. доп. / Е. С. Лукин, А. Т. Адрианов – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.
190. 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. 166–173.
191. Горшков В. С. Термография строительных материалов / В. С. Горшков – М.: Издательство литературы по строительству. – 1968. – 238 с.
192. Дир У. А. Породообразующие минералы: в 5 т. (перевод с английского) / У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман – М.: Издательство «Мир», 1965. – 1960 с.
193. Технология керамических изделий / [П. П. Будников, А. С. Бережной, И. А. Булавин и др.]. – Москва : Ленинград, 1946. – 522
194. Сторчай Н. С. Исследование влияния активации суглинки на содержание коллоидных частиц / Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Д. В. Кононов, Д. О. Маляр, Р. В. Богданов // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2014. – № 5. – С. 154–163.
195. Бетехтин А. Г. Курс минералогии / Бетехтин А. Г. – Москва: Государственное издательство геологической литературы, 1951. – 543 с.
196. 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.
197. 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.
198. 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.

199. 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.
200. Швайка Д. И. Энергосберегающие технологии производства стеновой керамики / Д. И. Швайка, А. П. Виговская, О. Ф. Шкарлинский. – К.: Будівельник, 1987. – 115 с.
201. Августинник А. И. К термодинамике мулитообразования / А. И. Августинник, О. П. Мчедлов-Петросян // Прикладная химия – Т. 25. – № 2. – С. 216–218.
202. Долгарев А. В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных изделий : справ. пособие. / А. В. Долгарев – М.: Стройиздат, 1990. – 187 с.
203. Морозов В. И. Физические основы пластического формования глинистого кирпича / В. И. Морозов – М.: Стройиздат, 1973 – 136 с.
204. Швайка Д. И. Особенности применения углесодержащих отходов при производстве глиняного кирпича / Д. И. Швайка, Д. И. Руди, Г. Г. Саркисов, В. А. Летовченко, А. П. Виговская, Д. Н. Шлевин // Строительные материалы. – 1983. – № 5. – С.13–15.
205. 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.
206. 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. – Уральск: Уралнаука, 2014. – Вып. 12 (91). – С. 60–66.

207. Беркман А. С. Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман, И. Г. Мельникова – Л. : Госстройиздат, 1999.
208. Явруян Х. С. Структурообразование и свойства пористой строительной керамики на основе отходов углеобогащения: дис... канд. техн. : наук. 05.23.05 / Х. С. Явруян – Ростов-на-Дону, 2003. – 170 с.
209. Михайлов В. И. Особенности производства керамического кирпича из углеотходов и новые технологические процессы / В. И. Михайлив // Строительные материалы. – 1990. – № 9. – С. 5–96.
210. 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 высоко-технологических социоэкокомплексов в Украине на основе концепции сбалансированного (устойчивого) развития.– Днепропетровск: ПГАСА, 2011. – Вып. 60. – С.171–176.
211. Павлова С. В. Новые технологии и оборудование для изготовления керамических стеновых материалов / С. В. Павлова // Строительные материалы. – 1990. – № 7. – С. 25–26.
212. Евилевич А. З. Утилизация осадков сточных вод / А. З. Евилевич, М. А. Евилевич. – Л.: Стройиздат, 1988. – 167 с.
213. Большаков В. І. Фізико-хімічні основи виробництва модифікованих цементів, бетонів / В. І. Большаков, А. П. Приходько, Л. С. Савін, А. А.Салей, 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. 129–140.
214. Большаков В. И. Модификация вяжущих техногенными отходами, содержащими s,-p,-d-элементы / В. И. Большаков, А. П. Приходько, Л. С. Савин, Ю. Д. Баранов, Н. С. Сторчай, Ю. И. Хоменко // Вісник

- Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2008. – № 31. – С. 36–44.
215. Приходько А. П. Получение вяжущего на основе портландцемента путем комплексной модификации добавками техногенного происхождения / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Е. А. Энвальт // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовніш-рекламсервіс, 2011. – Вип. 43. – С. 253–259.
216. Приходько А. Возможности использования техногенных отходов Вольногорского горно-металлургического комбината в ячеистых бетонах / А. Приходько, В. Еременко, Н. Сторчай, Д. Маляр // Theoretical foundations of civil engineering.–Warsaw: WUT, 2010.–Vol.18.–P. 515–516.
217. Большаков В. И. Бетоны и растворы с использованием вторичных продуктов, содержащих соединения s-,p-,d-элементов / В. И. Большаков, А. П. Приходько, Л. С. Савин, Ю. Л. Савин, А. В. Дзюбан, Р. Б. Папирнык, Ю. И. Хоменко // Структура, властивості та склад бетону: VII наук.-техн. конф.: матеріали конф. – К. – 2008. – С. 24–29.
218. Приходько А. П. Бетоны, модифицированные техногенными отходами / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай // Проблемы современного бетона и железобетона: второй межд. симпозиум 21–23 окт. 2009 г.: материалы конф. – Минск.
219. 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.
220. 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.
221. 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.
222. 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.
223. Демидов И. В. Использование водоотталкивающих пропиток при производстве и применении керамического кирпича / И. В. Демидов // Строительные материалы. – 2007. – С. 69–70.
224. Демидов И. В. Использование водоотталкивающих пропиток при производстве керамического кирпича / И. В. Демидов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2007. – № 3. – С. 75.
225. Столбоушкин А. Ю. Получение морозостойкого керамического кирпича полусухого прессования из промышленных отходов / А. Ю. Столбоушкин, А. И. Иванов, Г. И. Стороженко, С. И. Уразов // Строительные материалы. – 2011. – № 12. – С. 4–7.
226. 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. – № u 2012 11229; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7. – 6 с.
227. 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.
228. 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.
229. Вознесенский В. А. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко, Б. Л. Огарков – К.: Вища школа, 1989.–328 с.
230. 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.
231. 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.
232. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. <http://database.iem.ac.ru/mincryst>
233. Шаскольская М. П. Кристаллография : учеб. для вузов / М. П. Шаскольская. – М.: Высшая школа. – 1976. – 391 с.
234. Ребиндер П. А. Исследование структурно-механических свойств дисперсных систем методом конического пластометра /

- П. А. Ребиндер, Б. Я. Ямпольский // Коллоидный журнал. – 1948. – Т.10. – Вып.6.
- 235.Сторчай Н. С. Влияние комплексной механохимической активации на формовочные свойства сырьевой смеси / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Ю. Н. Вечер, Д. В. Кононов // Строительство, материаловедение, машиностроение. – Днепропетровск: ПГАСА, 2013. – Вып. 67. – С. 229–236.
- 236.Морозова Н. Н. Обжиг кирпича в туннельной печи. Методические указания. / Н. Н. Морозова. – Казань, 1995. – 37 с.
- 237.Волженский А. В. Местные вяжущие на основе золы ТЭС и отходов углеобогащения / А. В. Волженский, А. Н. Рязанов // Строительные материалы и конструкции. – 1992. – № 2. – С.4–5.
- 238.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.
- 239.Михайлов В. И. Технология производства керамических изделий на основе отходов промышленности / В. И. Михайлов, Н. Т. Кривоносова, – К.: Будівельник, 1983. – 80 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

ЗАТВЕРДЖУЮ:
Ректор ДВНЗ ПДАБА



[Signature]
Гельшаков В.І.
«27» травня 2013р.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор ПАТ «Новоолександрівський
цегельний завод»

[Signature]
Приймаченко В.С.
«27» травня 2013 р.

АКТ

дослідно-промислового випуску партії керамічної цегли

Ми, що нижче підписалися, комісія в складі представників підприємства ПАТ «Новоолександрівський цегельний завод» Приймаченко В.С., Варава Т.М. з одного боку, та представники ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» зав. кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій д.т.н., проф. Шпирько М.В., докторант Сторчай Н.С., аспірант Гришко Г.М. з іншого боку, склали цей акт про те, що за результатами науково-дослідної роботи на тему «Розробка енергозберігаючих технологій будівельних матеріалів та виробів на основі вторинних мінеральних ресурсів» згідно розробленим сировинним сумішам:

1. Сировинний склад (Патент на корисну модель № 79029 «Сировинна суміш для виготовлення стінових матеріалів») та по розробленій технології випущена дослідно-промислова партія керамічної цегли в кількості одна тисяча штук з використанням вторинних відходів збагачення ільменітової руди ВГМК, мулу з водоочисних споруд та залізовмісного відходу.

Склад сировинної суміші, мас. %:

відход збагачення ільменітової руди ВГМК	40-70
мул з водоочисних споруд	25-45
залізовмісний відход	5-15

Фізико-механічні показники, визначені згідно з ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе», ДСТУ Б В.2-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови», показали, що отримана керамічна цегла відповідає маркам 150-200, має середню щільність 1350-1400 кг/м³ та відноситься до групи ефективних керамічних виробів.

2. Сировинний склад (Патент на корисну модель № 79030 «Сировинна суміш для виготовлення стінових матеріалів») та по розробленій технології випущена дослідно-промислова партія керамічної цегли в

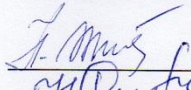
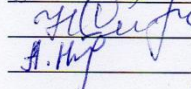
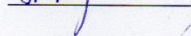
кількості одна тисяча штук з використанням природного глинистого компоненту, мулу з водоочисних споруд та залізовмісного відходу.

Склад сировинної суміші, мас. %:



глинистий компонент	60-85
мул з водоочисних споруд	10-25
залізовмісний компонент	5-15


Фізико-механічні показники, визначені згідно з ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе», ДСТУ Б В.2-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови», показали, що отримана керамічна цегла відповідає маркам 100-125, має середню щільність 1490-1550 кг/м³ та відноситься до групи умовно ефективних керамічних виробів.

Представники ДВНЗ
«Придніпровська державна академія
будівництва та архітектури»

 Шпирько М.В.
 Сторчай Н.С.
 Гришко Г.М.

Представники
ПАТ «Новоолександрівський
цегельний завод»

 Приймаченко В.С.
 Варавя Т.М.



ЗАТВЕРДЖУЮ:

Ректор ДВНЗ ПДАБА

д.т.н., проф.



М.В. Меньшаків В.І.

«27» травня 2013р.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор ПАТ «Новоолександрівський
цегельний завод»

В.С. Приймаченко В.С.

«27» травня 2013 р.

АКТ

дослідно-промислового випуску партії керамічної цегли

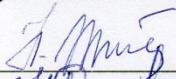
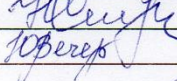

Ми, що нижче підписалися, комісія в складі представників підприємства ПАТ «Новоолександрівський цегельний завод» Приймаченко В.С., Варава Т.М. з одного боку, та представники ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» зав. кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій д.т.н., проф. Шпирько М.В., докторант Сторчай Н.С., аспірант Вечер Ю.М. з іншого боку, склали цей акт про те, що за результатами науково-дослідної роботи на тему «Розробка енергозберігаючих технологій будівельних матеріалів та виробів на основі вторинних мінеральних ресурсів» згідно розробленої технології та сировинній суміші випущена науково-промислова партія керамічної цегли в кількості дві тисячі штук з використанням вторинних відходів видобутку вугілля – териконів шахти «Степна» Дніпропетровської області та залізовмісного червоного шламу Миколаївського глиноземного заводу.

1. Склад сировинної суміші, мас. %:



Глинистий компонент	50-80
Паливовмісний компонент (терикони)	5-45
Залізовмісний компонент	5-15

2. Фізико-механічні показники, визначені згідно з ГОСТ, 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе», ДСТУ Б В.2-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) «Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови», показали, що отримана керамічна цегла відповідає маркам 150-200, має середню щільність 1600-1700 кг/м³ та відноситься до групи звичайних керамічних виробів.

Представники ДВНЗ
«Придніпровська державна академія
будівництва та архітектури»

 Шпирько М.В.
 Сторчай Н.С.
 Вечер Ю.М.

Представники
ПАТ «Новоолександрівський
цегельний завод»

 Приймаченко В.С.
 Варава Т.М.



ЗАТВЕРДЖУЮ:
Ректор ДВНЗ ГДАБА
д.т.н., проф.
Большаков В.І.
"12" червня 2012 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ:
Директор ПАТ
"Новоолександрівський
цегельний завод"
Приймаченко В.С.
"12" червня 2012 р.



АКТ

дослідно-промислового випуску партії керамічної цегли

Ми, що нижче підписалися, комісія в складі представників підприємства ПАТ „Новоолександрівський цегельний завод” Приймаченко В.С., Варава Т.М. з одного боку, та представники ДВНЗ „Придніпровська державна академія будівництва та архітектури” зав. кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій д.т.н., проф. Приходька А.П., докторанта Сторчай Н.С., аспіранта Кононова Д.В. з іншого боку, склали цей акт про те, що за результатами науково-дослідної роботи на тему „Розробка енергозберігаючих технологій будівельних матеріалів та виробів на основі вторинних матеріальних ресурсів” по розробленій технології випущена дослідно-промислова партія керамічної цегли в кількості дві тисячі штук з використанням відходів вуглезбагачення Павлоградського ЦЗФ та залізовмісних червоних шламів відходів Запорізького алюмінієвого комбінату.

- Склад сировинної суміші, мас. %:

Глинистий компонент	5-45
Червоний шлам	5-15
Паливовмісний компонент (відходи вуглезбагачення)	50-80

- Фізико-механічні показники, визначені згідно з ГОСТ 8462-85 „Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе”, ДСТУ Б В.2-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) „Цегла та камені керамічні рядові та лицьові. Технічні умови”, показали, що отримана керамічна цегла відповідає маркам 150-200, має середню щільність 1400-1600 кг/м³ та відноситься до групи умовно-ефективних керамічних виробів.

Представники ДВНЗ
„Придніпровська державна академія
будівництва та архітектури”

Приходько А.П.
Сторчай Н.С.
Кононов Д.В.



Представники
ПАТ „Новоолександрівський
цегельний завод”

Приймаченко В.С.
Варава Т.М.



”ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з наукової роботи
ДВНЗ „Дніпровська державна
академія будівництва
та архітектури”

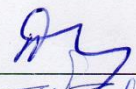
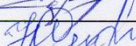
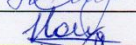
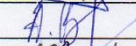
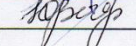

Савицький М.В.

15 жовтня 2012 р.



Акт впровадження



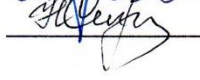

Комісія у складі завідувача кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій та наукового керівника теми „Розробка енергозберігаючих технологій будівельних матеріалів та виробів на основі вторинних матеріальних ресурсів” д.т.н., проф. Приходька А.П., завідувача відділу докторантури, аспірантури та магістратури д.т.н., проф. Щербак С.А., та виконавців теми докторанта Сторчай Н.С., аспірантів Кононова Д.В., Гришко Г.М. та Вечер Ю.М., склали цей акт про те, що результати дослідження, які стосуються використання вторинних продуктів у виробництві будівельних матеріалів, а саме у виробництві стінових керамічних виробів, впроваджені у навчальний процес при викладанні курсу лекцій та виконанні лабораторних робіт з дисципліни „Прогресивні технології виробництва на підприємствах будівельних матеріалів, залізобетонних виробів та конструкцій” при підготовці магістрів зі спеціальності 8.092104 „Технологія будівельних конструкцій, виробів та матеріалів” за розробленими та виданими „Методичними вказівками до лабораторних робіт та самостійної роботи з дослідження сировини природного та техногенного походження для виготовлення керамічних виробів для студентів спеціальності 7.06010104, 8.06010104 „Технологія будівельних конструкцій, виробів та матеріалів”.

_____		А.П. Приходько
_____		С.А. Щербак
_____		Н.С. Сторчай
_____		Д.В. Кононов
_____		Г.М. Гришко
_____		Ю.М. Вечер

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор Державного вищого
навчального закладу«Дніпровська державна академія
будівництва та архітектури»
д.т.н., професор
Большаков В.І.
15» квітня 2015 р.**Акт впровадження**

Ми, що нижче підписалися, комісія в складі завідувача кафедри технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій (ТБМВК) д.т.н., проф. Шпирька М.В., завідувача навчальним відділом д.т.н., проф. Тріфонова І.В., к.т.н., доц., доцента кафедри ТБМВК Колохова В.В., к.т.н., доц., доцента кафедри ТБМВК Сторчай Н.С., склали цей акт, про те, що результати досліджень по докторській дисертації Сторчай Н.С. на тему «Фізико-хімічні основи виготовлення модифікованої стінової кераміки при знижених температурах випалу», а саме, те що стосується технології виробництва низькотемпературної стінової кераміки, використання сировини техногенного походження (тобто підвищення ресурсо- та енергозбереження в технології), впроваджені у навчальний процес при викладанні курсу лекцій з дисципліни «Будівельне матеріалознавство» при підготовці студентів спеціальності 8.06010104, 7.06010104 – «Технологія будівельних конструкцій, виробів та матеріалів».

 Шпирько М.В.
 Тріфонов І.В.
 Колохов В.В.
 Сторчай Н.С.