

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА СУГЛИНКА ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНО- И ЩЕЛОЧЕЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

В.Н.Деревянко¹, А.Н. Гришко²

¹ *Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры*

² *Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет*

Актуальность проблемы. Изучение процессов обжига керамических материалов и разработка для их производства оптимального режима в значительной степени связано с термомеханическими исследованиями.

Спекание суглинков, модифицированных органическими и щелочезелесодержащими системами, применяемыми для изготовления керамического кирпича происходит с участием жидкой фазы, от которой зависит формирование структуры керамического материала. Повышение реакционной способности жидкой фазы по отношению к тугоплавким компонентам приводит к интенсификации процесса спекания и экономии топлива [1 - 2].

При введении плавней в состав керамической массы понижается температура ее спекания, огнеупорность, водопоглощение, увеличивается прочность и плотность керамического материала [1, 3].

Поэтому исследования влияния температуры обжига на твердо- и жидкофазовые реакции кирпича на основе органических и щелочезелесодержащих систем являются актуальными.

Теоретические предпосылки. Известно, что большинство заводов по производству керамического кирпича работает на низкокачественном суглинистом сырье. В тоже время, в связи с постоянным возрастанием требований к качеству керамического кирпича, довольно сложно получить лицевой кирпич высокого качества с низкими энергозатратами при использовании некондиционных суглинков и глин без корректирующих добавок [4].

Снижения температуры обжига при производстве керамического кирпича, без потери прочности, возможно достичь путем введения в состав основной сырьевой смеси сырья в виде ила Центральной станции аэрации (ЦСА) и железосодержащих отходов, которые

содержат щелоче-железосодержащие компоненты, а также путем частичной диспергации. Диспергация части основного суглинистого сырья будет приводить к большему количеству коллоидных кремнеземных частиц, а также к повышению площади контактов в единице объема образца, а следовательно - и к повышению прочности и энергоэффективности за счет увеличения реакционной способности компонентов модифицированной смеси. При этом в сырьевой смеси за счет содержания щелоче-железосодержащих компонентов между зёрнами основного сырья образуются эвтектические расплавы при пониженных температурах. В процессе охлаждения расплавы кристаллизуются и соединяют минеральные частицы, образуя прочный каркас.

Цель и задачи исследований. Установить влияния температуры обжига на твердофазовые реакции, формирование локальной жидкой фазы и температуру начала формирования керамического материала на основе органо- и щелочезелезосодержащих систем.

Методы исследования. Определение степени спекания и образования стеклофазы производилось в нагревательном микроскопе с расшифровкой путем использования цифровой видеокамеры.

Нагревательный микроскоп представляет собой комплексную систему тестирования для определения размягчения различных материалов – базой является термо-оптический анализ. В соответствии с фиксированными алгоритмами рассчитываются анализ контура и изображения образца и характерные температуры в соответствии с DIN 51730, ISO 540 или CEN / TS 15404 и 15370-1. Также может быть определена температура спекания, для этого отслеживается изменение длины образца.

Нагревательный микроскоп полностью контролируется с помощью программного обеспечения: от входных параметров испытания до оценки и записи результатов измерений. Максимальная температура – 1600 °С.

Исследование особенностей макро- и микроструктуры проводилось на растровом электронном микроскопе «PHILIPS XL 30 ESEM FEG/Нидерланды» (IKGB TU Bergakademie Freiberg, Германия) с расшифровкой фотоснимков с помощью микроанализатора EDAX FALCON и программного обеспечения Genesis (Fa. Ametek). Структурный анализ проводился при помощи растрового электронного микроскопа Selmi РЭМ-106 И в режиме вторичных электронов.

Результаты исследований. В исследованиях в качестве исходного сырья был использован лессовидный и красно-бурый суглинка Бурско-Покровского месторождения карьера п.г.т. «Братское»

Днепропетровской области. Минералогический состав красно-бурого суглинка по результатам рентгенофазового анализа представлен: β -кварцем, каолинитом, микроклином, альбитом, иллитом, кальцитом. Наличие данных фаз подтверждают результаты дифференциально-термического анализа.

Значения гранулометрического состава недиспергированного красно-бурого суглинка представлены в таблице 1.

По результатам исследований на нагревательном микроскопе температура начала спекания красно-бурого суглинка составляет 950 °С. Температуре размягчения соответствует интервалу температур – 1165 °С - 1207 °С. Температура плавления – 1359 °С.

Рентгенофазовый анализ лессовидного суглинка показал наличие: β -кварца, каолинита, микроклина, альбита, иллита, кальцита, клинохлора.

Таблица 1

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

Значения гранулометрического состава недиспергированного лессовидного суглинка представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения гранулометрического состава
недиспергированного лессовидного суглинка

Содержание зерен, мас. % <	27,32	23,07	19,51	14,63	4,88	10,59
Размер зерен, мкм	1250	630	315	140	80	<20

По результатам исследования температуры спекания, размягчения и плавления, определение которых проводились на нагревательном микроскопе установлено, что температура начала спекания лессовидного суглинка составляет 950 °С. Температуре размягчения соответствует интервалу температур: 1156 °С - 1366 °С. Температура плавления – 1430 °С.

В качестве структурообразующей добавки был введен железосодержащий отход, который представляет собой высокодисперсную пыль газоочистки предприятия ПАО «Интерпайп Днепропетровск Втормет» и содержит в своем составе 75 % частиц менее 2 мкм. Минералогический состав железосодержащего отхода представлен в основном гематитом, магнетитом и магнезитом.

Были проведены исследования влияния соотношения компонентов на основные физико-механические свойства и температуру спекания отдельно образцов, изготовленных из красно-бурого суглинка, и образцов, изготовленных из лессовидного суглинка, а также смеси лессовидного и красно-бурого суглинков. Установлено, что образцы, изготовленные из красно-бурого суглинка при температуре 950 °С имеют предел прочности при сжатии 10,0 МПа, из лессовидного суглинка – 6,5 МПа. Граничным соотношением компонентов (лессовидный и красно-бурый суглинка), не приводящим к снижению прочностных показателей считается 1:1.

Известно, что спекание происходит в результате срастания двух частиц в точках их контакта и происходит за счет коллоидных частиц, а также легкоплавких компонентов. На спекание влияет химический и минералогический состав глин, содержание легкоплавких компонентов, дисперсность исходного сырья и температурно-газовый режим [5]. Поэтому низкие прочностные показатели суглинисто сырья вызваны недостаточным содержанием глинистых частиц в суглинистом сырье. Так, содержание частиц менее 20 мкм в красно-буром суглинке составляет 16 %, в лессовидном – 10 %. Для увеличения реакционной способности (повышения энергоэффективности), снижения энергозатрат на производство керамического кирпича, было диспергировано суглинистое вяжущее в лабораторной мельнице путем сухого помола с мелющими телами – цельпепсами в количестве 15, 25 и 35 % совместно с 5 и 10 % железосодержащего отхода. Через каждые полчаса производился отбор проб для определения содержания количества коллоидных частиц. Диспергация проводилась в течение получаса, часа и двух часов до прохождения через сито менее 20 мкм 49 % суглинка. Было установлено, что оптимальным временем помола является помол в течение получаса, в результате чего образуется количество частиц менее 20 мкм, 49 %. Этого является достаточно для повышения энергоэффективности и основных физико-механических свойств.

Намол коллоидных частиц определялся по снижению интенсивности, а также ширины характерных дифракционных максимумов межплоскостных расстояний для кварца, каолинита, иллита на рентгенограммах, снятых через определенные промежутки времени помола (через 0,5; 1,0 и 2,0 часа). В суглинистом вяжущем, частично диспергированном, совместно с железосодержащими отходами, происходит интенсификация получения частиц коллоидных размеров. Также произошло повышение прочностных показателей с 8,3 МПа до 12,75 МПа. Из микроструктуры образца модифицированного

керамического материала видно, что поверхность более крупных частиц, соприкасается с мелкими, за счет чего в процессе обжига происходит в точках их соприкосновения упрочнение керамического черепка при пониженных температурах.

Подтверждением этому являются исследования, проведенные под руководством Будникова, Абдрахимова [3, 5], которыми установлено что диспергация зерен до размеров менее 1 мкм приводит к снижению разности между источником концентрации вакансий и источником поглощения вакансий, снижению радиуса кривизны выпуклого участка и появлению избыточной поверхностной энергии на поверхности частиц. В результате процессов спекания при повышении температуры все большее количество атомов на поверхности одной частицы попадает в силовое поле поверхности другой частицы, в результате чего будет происходить образование перешейка между минеральными частицами. Причем вогнутая часть перешейка растягивается силами поверхностного натяжения и становится источником концентрации вакансий, выпуклая часть перешейка сжимается силами поверхностного натяжения и становится источником поглощения вакансий. Весь диффузионный поток, направляемый на перешеек, расширяет его и приводит к интенсификации процесса спекания и образованию жидкого расплава при пониженных температурах.

Для определения абсолютной величины расширения и усадки в процессе нагревания образцов были проведены dilatометрические исследования сырцов. Исследования проводились на dilatометре ДКВ-4А. Прибор работает в интервале температур 20-900 °С. Принцип работы прибора заключается в измерении разности длины образца и кварцевого стекла.

Результаты исследований dilatометрических кривых, полученные при исследовании абсолютного расширения сырцов, состоящих из смеси лессовидного и красно-бурого суглинков, модифицированных щелочезелесодержащими системами представлены на рисунке 1.

Интенсивная усадка на рисунке 1 (кривая 1) в соответствии с полученной dilatограммой смеси лессовидного и красно-бурого суглинка, как и отдельно лессовидного и красно-бурого суглинков, свидетельствует, что процесс твердофазового спекания начинается с температуры 800 °С. Диспергация 25 % суглинка способствует смещению начала спекания с 800 °С до 650 °С. Диспергация 25 % суглинка совместно с 5 % железосодержащего отхода приводит к смещению начала спекания с 800 °С до 550 °С.

При температурном интервале 100-200 °С (рис. 1) происходит удаление адсорбционной воды. Большая часть адсорбционной воды

каолинита выделяется при температуре 400-550 °С и присутствует в его составе в форме конституционных ионов (ОН⁻). Полное удаление молекул воды и ионов ОН⁻ в каолините происходит при 800 °С [6-8]. Термическое расширение при температуре 700 °С связано с твердофазовыми реакциями (диффузией).

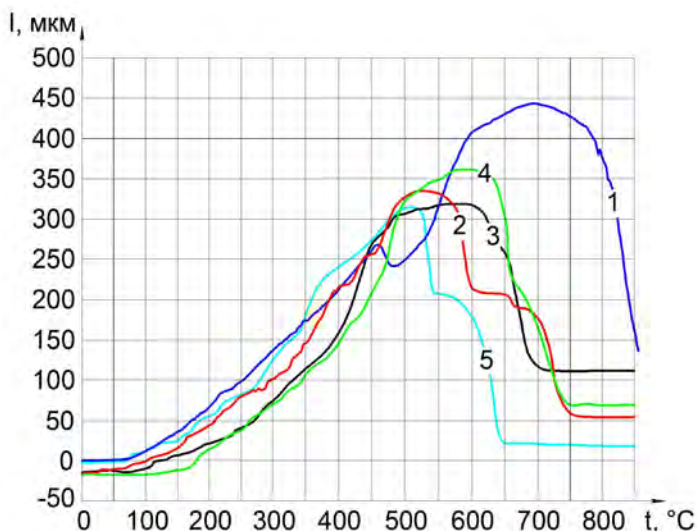


Рис. 1. Дилатометрические кривые суглинистого вяжущего, состоящего из смеси красно-бурого и лессовидного суглинка: 1 – без помола; 2 – 2,0 часа помола; 3 – 0,5 часа помола; 4 – с добавлением 5% железосодержащего компонента (0,5 часа помола); 5 – с добавлением 5% железосодержащего компонента (2,0 часа помола)

Образование новых минералов, которые отсутствуют в образцах, изготовленных из недиспергированного сырья, выявлено в образцах из диспергированного сырья в интервале температур 630-750 °С рентгенофазовым анализом. Так, в образцах из частично диспергированного красно-бурого суглинка совместно с железосодержащим отходом в течение получаса, в связи с тем, что произошли реакции образовались ранее отсутствующие минералы: кальциевый альбит ($(\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$); энстатит кальциевый ($(\text{Mg}_{0,94}\text{Na}_{0,056}\text{Al}_{1,01}\text{SiO}_3$); микроклин ($\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,01}\text{Si}_{2,99}\text{O}_8$).

При добавлении ила ЦСА к частично диспергированному суглинистому сырью совместно с железосодержащим отходом в результате твердо-фазовых реакций и начала образования жидкой фазы

происходит образование новых фаз: феросилита ($\text{Mg}_{0,318}\text{Fe}_{0,666}\text{Ca}_{0,016}\text{SiO}_3$); энстатита ($\text{Fe}_{0,155}\text{Mg}_{0,845}\text{SiO}_3$); магнетита (Fe_3O_4).

Выводы. Таким образом, установлено, что диспергация суглинистого вяжущего уже в течение получаса приводит к смещению по сравнению с недиспергированным сырьем основных усадочных процессов, которые связаны с образованием локальной жидкой фазы и в процессе охлаждения с кристаллизацией дегидратированных глинистых частиц и частиц кварца в область более низких температур. Происходит смещение на 100-150 °С твердофазовых реакций в контактных зонах и температуры появления жидкой фазы, и более интенсивное образование расплава как отдельно для красно-бурого, так и для лессовидного, а также и для смеси лессовидного и красно-бурого суглинков.

В контактных зонах в образцах, изготовленных из частично диспергированного суглинистого вяжущего совместно с железосодержащими отходами, произошло образование минералов, которые отвечают за прочностные показатели: альбита кальциевого, энстатита кальциевого, микроклина.

Установлено, что помол в течение двух часов сопровождается высокими затратами электроэнергии и не соответствует концепции энергосбережения.

Электронно-микроскопическим методом анализа установлено, что при обжиге в интервалах температур 750-870 °С между частицами различного уровня образуется жидкая фаза, которая в процессе кристаллизации привела к цементации этих частиц с образованием монолита.

Summary

Through dilatometric studies, it has been established that sintering initiation temperature of a raw-brick modified with organic and iron-alkali systems has reduced from 950 to 680 °C, and sintering finishing temperature has reduced from 1150 to 870 °C, compared to unmodified raw materials, which corresponds to the energy saving concept.

Литература

1. Бородин А. Н. Влияние карбонатного шлама на фазовые превращения при обжиге керамического кирпича / А. Н. Бородин, Д. Ю. Денисов, Е. С. Абдрахимова, И. В. Ковков, В. З. Абдрахимов, В. В. Шевандо, А. Г. Виткалов // Известия вузов. Строительство. – 2007. – № 1. – С. 64-69.
2. Абдрахимова Е. С. Влияние фазового состава на морозостойкость керамического кирпича / Е. С. Абдрахимова // Известия вузов. Строительство. – 2008. – № 4. – С. 28-30.
3. Абдрахимов В. З. Термомеханические исследования керамического кирпича / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Известия вузов. Строительство. – 2006. – № 7. – С. 12-16.
4. Езерский В. А. Каолинитовая глина Новоорского месторождения – эффективная добавка в производстве лицевого кирпича и клинкера / В. А. Езерский, А. И. Панферов // Строительные материалы. – 2012. – № 8. – С. 19-21.
5. Химическая технология керамики и огнеупоров / [Будников П. П., Балкевич В. Л., Бережной А. С. и др.]; под ред. П. П. Будникова, Д. Н. Полубояринова. – М. : Изд лит-ры по строительству, 1972. – 551 с.
6. Приходько А. П. Получение керамических материалов на основе техногенного сырья / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Г. М. Гришко, Ю. Н. Вечер // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы международной научно-технической конференции. – Минск, 2012. – Ч. 1. – С. 64-68.
7. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н., Бойкова А. И. – Ленинград : Изд. «Наука», Ленингр. отд., 1972. – С. 448.
8. Дир У. А. Породообразующие минералы в 5 томах / Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. – М. : Мир, 1965. – 1960 с.