

С.В. Шаповал, І.В. Удовиченко, О.О. Мураховська

Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, Україна

ВИГОТОВЛЕННЯ ЕФЕКТИВНОЇ КЕРАМІЧНОЇ ЦЕГЛИ З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ

Показана перспективність використання техногенних сировинних матеріалів при виготовленні кераміки. Наведено основні обмежуючі фактори по широкому використанню відходів у керамічних технологіях, а також проаналізовані відомі технологічні заходи, що надають змоги збільшити об'єми утилізації техногенних відходів і використовувати їх як основну сировину при виготовленні стінової кераміки. Встановлено, що серед різних груп техногенних відходів для отримання кераміки представляють інтерес відходи чорної металургії, паливної та енергетичної промисловості з відзначенням, що найбільшу придатність за ступенем підготовленості, речовинним і хіміко-мінеральним складом мають відходи збагачення вугілля.

Ключові слова: опоки, відходи вуглезбагачення, керамічна цегла, пориста структура.

Постановка проблеми

На превеликий жаль на сьогодні найпоширенішим способом поводження з промисловими відходами в Україні є розміщення їх у відвали, терикони, шламо-, хвостосховища, звалища та інші накопичувачі. Вони займають мільйони гектар родючих земель, є джерелом забруднення повітря, фільтрат із них проникає в ґрунти, підземні води. Найбільшу кількість складають розкривні, вміщуючі шахтні породи видобування, хвости збагачення руд, вугілля, металургійні шлаки, шлами хімічних, гальванічних виробництв, горіла земля тощо. Так, наприклад, у Донецьку є численні терикони відвальних порід вугільних шахт, у Маріуполі відвали шлаків, шламосховища, у Харкові відвали горілої формувальної землі. У той же час виробничі відходи є багатим джерелом дешевої сировини, практично готової для виробництва будівельних матеріалів. Важливою задачею при створенні і удосконаленні існуючих видів керамічних будівельних матеріалів є розробка екологічно орієнтованих промислових технологій, які базуються на комплексному використанні природної сировини та техногенних відходів. При цьому, за умови отримання якісної керамічної продукції рівень використання відходів в технологічному циклі має бути максимальним, що дозволить суттєво знизити собівартість продукції та покращити екологію і стан навколишнього природного середовища. Однією з найбільш перспективних галузей керамічної промисловості, яка здатна переробляти багатотоннажні відходи, є виробництво будівельної кераміки. На сьогодні існує ряд теоретичних і практичних розробок з

утилізації різних відходів чорної металургії та вуглецевмісних відходів паливно-енергетичного комплексу у виробництві стінової кераміки. Утилізація промислових відходів, зокрема високовуглецевих відходів збагачення вугілля – це перспективний шлях розвитку технологій матеріалів, а також підвищення конкурентоздатності вітчизняного продукту. Таким чином, задача розробки ресурсоекономної та енергоощадної технології утилізації відходів при виробництві кераміки є актуальною.

Мета і завдання дослідження

Метою роботи є розробка ресурсощадної та екологічно орієнтованої технології ефективних керамічних матеріалів із високим ступенем утилізації техногенних відходів. Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- дослідження промислових відходів і визначення їх сировинної цінності при утилізації в технології кераміки;
- дослідження складу та властивостей високовуглецевих відходів;
- експериментальне дослідження технологічних факторів, які визначають ефективність вигорання вуглецю у відходах та визначення оптимальних параметрів підготовки високовуглецевих відходів у виробництво;
- обґрунтування вибору глинистої добавки у керамічні маси для отримання ефективної кераміки на основі відходів вуглезбагачення з урахуванням мінерального складу глинистої сировини та її розповсюдженості в Україні;

– розроблення складів мас і технологічних параметрів отримання фасадної кераміки з високим ступенем утилізації відходів збагачення вугілля;

– розроблення практичних рекомендацій по використанню результатів проведених досліджень.

Для випуску високоякісних морозостійких виробів стінової кераміки з відходів необхідна розробка технологічних основ виробництва. Це і стало метою цієї роботи стосовно найпоширеніших і масовим промислових відходів України – відходам збагачення залізних руд і вуглезбагачення. Відходи видобутку і збагачення вугілля можуть служити цінною сировиною для виробництва будівельних матеріалів, зокрема стінової кераміки, проте до теперішнього часу вони не знаходять широкого практичного застосування і є великотоннажними техногенними утвореннями, що погіршують екологію в вугледобувних регіонах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

У відвалах накопичено сотні мільйонів тон відходів, які представлені аргілітами, алевролітами, вуглистими аргілітами, пісковиками і сланцями [1]. Через виснаження запасів якісних природних глин використання техногенних відходів у виробництві керамічних будівельних матеріалів, є перспективним напрямком розвитку напівсухого способу пресування і сприяє вирішенню екологічних проблем. Це пов'язано з тим, що, по-перше, сировина з відходів у 2-3 рази дешевша, ніж природна, а по-друге, більшість відходів є вже подрібненими до класу – 300 мкм і нижче (шлами, золи та ін.).

Стримуючими факторами використання відходів вуглевидобутку в технології стінової кераміки є нестабільний вміст вуглецю і непластичні властивості техногенної сировини. Вирішення цієї проблеми можливе за рахунок зниження у породі надлишків вугілля, використання для непластичної сировини технології напівсухого пресування і спрямованого формування просторово-організованої структури керамічного черепка [2]. Попередні дослідження [3] показали можливість зміни середнього діаметра пір у керамічних матеріалах у досить широкому діапазоні від 37 до 3500 нм, тобто майже у 100 разів. Таким чином, можна поставити завдання управління міцності керамічних матеріалів шляхом зміни структури пір. Коли виробники позиціонують вироби як поризовану кераміку, це не зовсім вірно. При водопоглинанні 10-18% і щільності черепка 1,7-1,9 г /см³ ми не можемо говорити про кераміку з підвищеною пористістю – це звичайні показники для черепка стінових керамічних виробів. Зниження щільності і теплопровідності виробів тільки за рахунок пустотності неефективне. Незважаючи на

багато переваг керамічних блоків, їх висока порожнистість обумовлює ускладнення технології зведення стін, істотне зниження міцності кладки, яку для керамічних блоків підвищених форматів потрібно вести на товстому шарі розчину тощо. Досягнення щільності виробів менш 800 кг/м³ і теплопровідності менше 0,2 Вт/(м×°C), як показав досвід, найбільш доцільно досягати комбінованим способом – за рахунок формування пористої структури черепка і пустотності виробів.

Виклад основного матеріалу

Відомо, що збільшення дисперсності вигоряючими добавок і температури випалу зразків зменшує розміри пір, що призводить до зменшення щільності і зміни міцності. Нами встановлено, що на характеристики міцності зразків впливає не стільки дисперсність вигоряючими добавок, скільки співвідношення дисперсності вихідної сировини і дисперсності добавок. Робота здійснювалася за такими етапами.

Для досягнення оптимальної структури, що дозволяє отримати вироби з високою міцністю, необхідно більш детальне вивчення порового простору з урахуванням розміру пір і зерен.

Флотацийні відходи вуглезбагачення є темно-сірий порошок фракційного складу 0-1 мм при вмісті фракцій менш 0,315 мм більше 50% [2]. В Україні працюють великі вуглезбагачувальні фабрики, накопичилося і продовжує збільшуватися велика кількість вугільних шламів.

Склад і характеристики шламів досить різноманітні: зольність коливається від 40 до 70%, теплотворна здатність – від 2000 до 4200 ккал / кг. Основними компонентами вугільних шламів є аргіліти з переважанням гідролюд і органічна частина, представлена антрацитом, за рахунок чого в них мало летючих компонентів і горять вони коротким полум'ям. Вугільні шлами в керамічних масах грають роль пороутворюючих і паливовмісних добавок. Кількість палива, введенного у сировинні суміші разом з вугільними шлаками, може досягати 80-90% від кількості палива, необхідного для випалу виробів. Газ фактично використовується тільки для підтримки горіння, і його витрата може бути знижений до 20-40 м³ на 1000 шт. ум. цегли [3]. Однак для отримання якісних виробів із застосуванням вугільних шламів необхідно протягом всього циклу випалу в робочому просторі печі підтримувати окислювальну атмосферу для повного вигорання вуглецю і забезпечувати регулювання режиму випалу в кожній зоні печі. Виходячи з економічної доцільності використання шламів для зниження витрати газу при випалюванні їх транспортування може досягати до 1000 км.

Використання опок спільно з вугільними шлаками має наступні позитивні моменти. У глинистих масах за рахунок їх малої газопроникності проблемою при введенні вугільних шлаків є неповне вигорання вугільної складової [3]. Це тягне за собою зниження фізико-технічних характеристик виробів, збільшення тривалості випалу і неможливість повною мірою використовувати вугільні шлами для економії газу. Мікропориста структура опок, володіючи високою газопроникністю, сприяє повному вигоранню вугільної добавки, яка складається із вуглецю трохнижче оптимальної температури випалу виробів, це сприяє суттєвій економії газу [4].

Крім того, вугільні шлами покращують пресування прес-порошків на основі опок. Вони працюють як пластифікуюча добавка, при їх введенні підвищується міцність пресовок, зменшується коефіцієнт стиснення і вологість прес-порошку, знижується внутрішнє і зовнішнє тертя при пресуванні, збільшується термін служби

оснащення преса, досягається рівномірність випалу виробів і підвищується їх морозостійкість.

Проведено лабораторно-технологічні дослідження з різними родовищами опок і вугільними шлаками багатьох збагачувальних фабрик.

Мінеральна частина техногенної сировини представлена гідрослюдою з домішкою кварцу, польового шпату, слюди [5]. Теплотворна здатність 3700-4000 ккал/кг. Зольний залишок є легкоплавким. При проведенні лабораторно-технологічних досліджень опока попередньо подрібнювалася в сухому вигляді до проходження через сито 1,25 мм із вмістом фракції менше 0,315 мм близько 50%. Потім у заданому співвідношенні становили сировинні суміші, які ретельно усереднювали і вилежується. Після чого пресувалися зразки при тиску 20 МПа.

У таблиці 1 наведені результати впливу вмісту вугільних шлаків у формувальних масах на щільність і міцність зразків.

Таблиця 1

Вплив вмісту відходів вугледобування у шихті на властивості зразків, спечених при 1000 °С

Вміст відходів вугледобування у шихті, мас. %	Густина спечених зразків, г/см ³	Міцність зразків, МПа
0	1,41	41
5	1,35	34
10	1,30	30
15	1,28	26
20	1,25	25
25	1,21	23
30	1,19	16

Фізико-механічні випробування партій керамічної цегли із вуглистих аргілітів показали, що при використанні нового способу приготування шихти, який передбачає гранулювання відходів із подальшим припиленням гранул глиною, можна отримати вироби, що відповідають вимогам норм для марок М100-25. Мінеральний склад відходів збагачення залізних руд представлений польовим шпатом, кварцем, слюдою, піроксенном, амфіболами, хлоритами залозистого типу з невеликим вмістом змішаних утворень. За гранулометриєю залізородні шлами представляють собою тонкодисперсний матеріал із середнім розміром частинок 15-50 мкм [6-8].

Вуглевідходи складаються в основному з піщаних і пилюватих фракцій, кількість алевролітових частинок – менше 30%.

Результати фізико-механічних випробувань партій цегли, проведених у лабораторії, дозволили зробити висновок, що керамічна цегла на основі техногенних відходів відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7.61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) (Цегла та камені керамічні. Рядові та лицьові. Технічні умови) на цеглу пустотілу, рядову, одинарного розміру. Марка за міцністю виробів М150; клас середньої щільності 1,4; марка за морозостійкістю F50 [9-10].

Високі показники морозостійкості дослідно-промислової партії цегли на основі відходів, а також межі міцності при вигині, які на 12-60%

перевищують нормативні показники, пояснюються об'ємним армуванням композиційного керамічного матеріалу. Як армуючий каркас виступає спечена поверхня контакту гранул, яка утворює на межі поділу фаз матрицю, що перешкоджає розвитку мікротріщин, що виникають у дисперсній фазі при граничних деформаціях вигину.

Таким чином, промислові випробування технології виробництва керамічних виробів показали наступне. Основними умовами отримання морозостійких керамічних виробів напівсухого пресування є тонкий помел сировинних матеріалів сухим способом і використання в технології отримання прес-порошків агломераційних процесів (агрегування і грануляція), що дозволяє вирішити проблему однорідності цегли-сирцю. Завдяки реалізації нового способу масопідготовки та інноваційної технології отримання прес-порошку у заводських умовах була отримана партія керамічної цегли із малопластичних відходів збагачення залізних руд і вуглезбагачення морозостійкістю більше 50 циклів. Традиційним способом формування пір у керамічних матеріалах є додавання вигоряючими добавок. Шляхом зміни кількості, виду і дисперсності вигоряючими добавок можна істотно змінювати теплотехнічні характеристики будівельних матеріалів. Цьому науковому напрямку присвячено значну кількість робіт. Однак вплив пір на характеристики міцності матеріалів вивчено, з нашої точки зору, недостатньо. Для проведення дослідження впливу пористості на міцнісні властивості керамічних матеріалів було приготовлено кілька серій зразків, в яких для пороутворення використовувалися вигоряючі добавки – деревна тирса і крем'яністі мінерали (трепел). Отримані зразки випробувані на міцність при стисканні, методом ртутної порометрії досліджено розподіл пор за розмірами, методом електронної скануючої мікроскопії вивчена гранулярність мікроструктури отриманої кераміки. Результати порівнюються з результатами досліджень зразків будівельної кераміки, що випускаються серійно промисловістю.

Висновки

У роботі вирішено науково-практичну задачу з розробки технологічних принципів отримання ефективних керамічних матеріалів із високим ступенем утилізації високовуглецевих відходів. Проведено технологічну оцінку промислових відходів і здійснено їх ґрунтовний вибір для використання як основної сировини у технології кераміки. Визначено, що серед розглянутих відходів промисловості найбільш прийнятною техногенною сировиною є відходи вуглезбагачення. Встановлено, що така органо-мінеральна сировина не може бути

використана у чистому вигляді в жодній з керамічних технологій. Продукти випалу вуглевідходів мають незадовільні зовнішній вигляд та властивості (водопоглинання $65 \div 24$ %, межа міцності при стиску $2,5 \div 20$ МПа відповідно), що пояснюється високим вмістом вуглецю у відходах. Здійснено оцінку технологічної ефективності застосування різних способів мінімізації вуглецю у відходах (спеціальні режими випалу, введення глинистої добавки в різних кількостях, попередня термічна обробка). Визначено, що найбільш доцільним способом видалення надлишкового вуглецю з відходів є їх попередня термічна обробка, яка до того ж активує мінеральну частину відходів і збільшує швидкість вигорання залишкового вуглецю при подальшому випалі виробів. Встановлено, що найбільш значними факторами, які визначають ефективність вигорання вуглецю з відходів при їх термічній підготовці, є температура термічної обробки та дисперсність відходів. Відпрацьовано оптимальні технологічні параметри термічної підготовки відходів у виробництво. При обґрунтуванні вибору доступної і недефіцитної глинистої добавки у керамічні маси для отримання кераміки досліджено взаємозв'язок між речовинним складом глин із високим вмістом та їхніми випалювальними властивостями.

Запропонована технологія призначена для її впровадження на допоміжних виробництвах вуглезбагачувальних підприємств, які є генераторами відходів, і для яких вони можуть бути використані як основна сировина при виготовленні будівельної кераміки. Як видно з результатів досліджень, зі збільшенням вмісту вугільних шламів у шихті середня щільність зразків закономірно знижується. Більш інтенсивно зниження щільності відбувається при невеликому вмісті шламу, а зі збільшенням його кількості процес сповільнюється. Щільність виробів менш 800 кг/м^3 для опок досягається при вмісті шламів 15-25% і пустотності виробів 35-45%. Зі збільшенням вмісту шламів міцність зразків закономірно знижується. Проте зразки мають достатню міцність для отримання пустотілих виробів з марками М75-125, що цілком достатньо для несучих і огорожувальних конструкцій. Мікропористість опок і прийнятий режим випалу забезпечують повне вигорання вуглецю і гарний зовнішній вигляд виробів. Мікропориста структура черепка, обумовлена пористістю опок і вигоранням вугільного компонента, і порожнистість виробів зумовлюють їх низьку теплопровідність – менше $0,2 \text{ Вт / (м}^\circ\text{C)}$.

Реалізація заходів по виробництву керамічної цегли модернізованими заводами на основі даних матеріалів дозволить отримувати вироби високої ефективності з мінімальними витратами.

Література

1. Kizinevich, O., Machyulaitis, R., Kizinevich, V., Yakovlev, G. (2006) Utilization of Technogenic Materials from Oil. *Processing Company the Production of Building Ceramics Glass and Ceramics*, 63 (1 – 2), 64 – 67.
2. Монографія «Клінкерні керамічні матеріали на основі природної і техногенної сировини України» [Текст] / О. Ю. Федоренко, Л. П. Щукіна, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна. - Харків : НТУ «ХПІ» – 2018 – С.97-120.
3. Цовма, В. В. Особливості використання оргіно-мінеральної сировини донецької області в технології фасадної кераміки [Текст] / Л. П. Щукіна, Г. В. Лісачук, В. В.Цовма, О. Я. Пітак, Д. А. Філатов // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2012. –No 2. – С. 179 – 182.
4. Цовма, В. В. Застосування високовуглецевих відходів збагачення вугілля у виробництві будівельної кераміки [Текст] / В. В. Цовма // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ».* – Харків : НТУ «ХПІ», 2012. –№ 63 (969). – С. 124–131.
5. Elmaghaby, M. S., Ismail, A. I. M. (2016) Effect of Silica Fume Addition and Firing Temperature on Physico-Mechanical Properties of Clay Bricks. *Building Materials August 2016*, 65, 4–5, 166–172.
6. Domínguez, E. A. (1996) Ecological bricks made with clays and steel dust pollutants. *Appl Clay Sci.* 11, 237–249.
7. Wiebusch, B., Seyfried, C. F. (1997) Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. *Water Sci. Technol.* 36, 251–258.
8. Lin, K.L., Hazard Mater, J. (2006) Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *B 137*, 1810 – 1816.
9. Шаповал, С. В. Екологічна реконструкція міст і повторне використання будівельних відходів [Текст] / С. В. Шаповал, Н. Г. Морковська, М. В. Склярів // *Матеріали міжнародної науково-практичної конференції сталий розвиток міст (містобудівний аспект)*, листопад 2017 р., Харків.
10. Шаповал, С. В. Дослідження фізико-механічних властивостей без випалювальних будівельних матеріалів [Текст] / С. В. Шаповал, О. А. Григоренко // *Комунальне господарство міст.* – Випуск 142. – 2018. – С. 261-265.
11. Vikristannya organino-mineralno i sirovini Donetsk regions in the technology of the facade keramiki. *Questions of chemistry and chemical technology*, 2, 179 - 182.
12. Tsovma, V. V. (2012) Zastosuvannya visokougletsevyh v_dkhodiv zbagachennya vugillya at virobnitv_budvilno i keramiki. *Herald of the National Technical University "KhPI".* – Kharkiv: NTU "KhPI", 63 (969), 124 - 131.
13. Elmaghaby, M. S., Ismail, A. I. M. (2016) Effect of Silica Fume Addition and Firing Temperature on Physico-Mechanical Properties of Clay Bricks. *Building Materials August 2016*, 65, 4–5, 166–172.
14. Domínguez, E. A. (1996) Ecological bricks made with clays and steel dust pollutants. *Appl Clay Sci.* 11, 237–249.
15. Wiebusch, B., Seyfried, C. F. (1997) Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. *Water Sci. Technol.* 36, 251–258.
16. Lin, K.L., Hazard Mater, J. (2006) Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *B 137*, 1810 – 1816.
17. Shapoval, S. V., Morkovska, N. G., Sklyarov, M. V. (2017) Ecological reconstruction of the city and the renewal of the budding of the buildings. *Materials of the internationally practical scientific conference of the old development of the city (the mistobud aspect)*, leaf fall 2017, Kharkiv.
18. Shapoval, S. V., Grigorenko, O.A. (2018) Dosdidzhennya fiziko-mekhanichnyh power, without vpanyvalnyh budivalnyh materiv. *Municipal economy of cities*, 142, 261-265.

References

1. Kizinevich, O., Machyulaitis, R., Kizinevich, V., Yakovlev, G. (2006) Utilization of Technogenic Materials from Oil. *Processing Company the Production of Building Ceramics Glass and Ceramics*, 63 (1 – 2), 64 – 67.
2. Fedorenko, O. Yu., Shchukina, L. P., Ryshchenko, M. I., Prisyazhna, L. V. (2018) Monograph «Clinker Ceramic Materials on the Basis of Natural and Technogenic Raw Materials of Ukraine». Kharkiv: NT «KhPI», 97-120.
3. Tsovma, V. V., Shchukina, L. P., Lisachuk, G. V., Pitak, O. Ya., Filatov, D. A. (2012) Osoblivosty

Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.С. Шмуклер, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, Україна.

Автор: ШАПОВАЛ Світлана Володимирівна
кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри
Харківський національний університет міського
господарства імені О. М. Бекетова
E-mail - svitlana.shapoval@kname.edu.ua

Автор: УДОВИЧЕНКО Ірина Володимирівна
студент магістр-науковець
Харківський національний університет міського
господарства імені О. М. Бекетова
E-mail - svitlana.shapoval@kname.edu.ua

Автор: МУРАХОВСЬКА Олена Олегівна
студент магістр-науковець
Харківський національний університет міського
господарства імені О. М. Бекетова
E-mail - svitlana.shapoval@kname.edu.ua

PRODUCTION OF AN EFFECTIVE CERAMIC BRICK WITH USE OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS

S.V. Shapoval, I.V. Udovichenko, O.O. Murakhovska

O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

Unfortunately, today the most common way of dealing with industrial waste in Ukraine is to place them in dumps, waste heaps, sludge, tailing dumps, landfills and other storage facilities. They occupy millions of hectares of fertile land, is a source of air pollution, filtrate from them penetrates into soils, underground waters.

The aim of the work is to develop a resource-saving and environmentally-oriented technology of efficient ceramic materials with a high degree of utilization of man-made waste.

The prospect of the use of man-made raw materials in the manufacture of ceramics is shown. The main limiting factors on widespread use of wastes in ceramic technologies are given, as well as the well-known technological measures that make it possible to increase the volume of man-made waste utilization and use them as the main raw material in the manufacture of wall ceramics are given. It is established that among the various groups of man-made wastes for the production of ceramics are the waste of ferrous metallurgy, fuel and energy industry, with the note that the greatest suitability in terms of degree of preparedness, chemical and mineral composition is the waste of coal enrichment.

High indexes of frost resistance of experimental and industrial batch-based bricks based on waste, as well as bending strength, which are 12-60% higher than the normative indicators, are explained by the volume reinforcement of composite ceramic material. The estimation of technological efficiency of application of various methods of minimization of carbon in waste (special modes of roasting, introduction of clay additive in different amounts, preliminary thermal treatment) is estimated. It has been determined that the most expedient way to remove excess carbon from waste products is their preliminary heat treatment, which in addition activates the mineral part of waste and increases the rate of burning of residual carbon during subsequent firing of products.

Keywords: *bubbles, coal-wastes, ceramic bricks, porous structure.*