

УДК 691.4:67.08

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

д.т.н., проф. Приходько А. П., д.т.н., проф. Шпирько Н. В. к.т.н., доц. Сторчай Н. С., асп. Гришко А. Н., асп. Вечер Ю. Н., асп. Кононов Д. В., асп. Богданов Р. В.

Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры»

Актуальность проблемы. Перспективным развитием восточной Украины, а непосредственно Днепропетровского, Запорожского и Донецкого регионов, на фоне дефицита и дороговизны строительных материалов является вовлечение в хозяйственный оборот новых эффективных сырьевых ресурсов. Учитывая специфику этих регионов, использование техногенных минеральных систем является одной из важных задач. Так, ежегодно в терриконы и отвалы поступает около 50-60 млн. м³ горных пород.

Под угольными породами заняты земли, пригодные для сельского хозяйства. Породные отвалы, особенно горящие, являются источниками пыли и различных токсичных соединений, что негативно сказывается на окружающей среде. В отдельных случаях, после ликвидации шахты, возможно негативное воздействие на окружающую среду выделяющегося из затопливаемых горных выработок газа или шахтной воды. Между тем эти породы, являются новым видом техногенного минерального сырья, которое может быть экономически и экологически эффективно использовано для изготовления строительного кирпича.

Исследования последних лет [1–3, 9] показывают, что проблема получения высокопрочной и долговечной керамики с использованием некондиционного и техногенного сырья при наименьших экономических затратах с сохранением и улучшением свойств строительной керамики остается актуальной, и требует дальнейшей проработки в этом направлении.

Анализ публикаций. В последнее время вследствие ежегодного увеличения количества образующихся на различных предприятиях отходов в публикациях [4–8] и др. приводятся сведения о рециклинге – перспективах использования отходов различных отраслей промышленности в производстве строительных материалов. 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 [4].

Эксперименты, проведенные Б. С. Баталин, Т. А. Белозерова и др. в своих работах [9] показали, что наиболее реальный способ переработки терриконов можно осуществить лишь с применением высокотемпературных технологических процессов.

Исследования авторов [3] показали, что терриконы 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 терриконов обоих видов примерно соответствует составу кирпичных глин. Полученные образцы имеют прочность при сжатии 156 МПа, плотность 1510 кг/м³, водопоглощение 10,1 %, коэффициент размягчения 0,97, при испытании на морозостойкость образцы выдержали 50 циклов без потери массы.

Цели и задачи исследований. Повышение прочности керамического кирпича, а также снижение ресурсо- и энергозатрат путем использования техногенных минеральных систем.

Основные задачи, которые решались на данном этапе - изучить влияние отходов производства на физико-механические свойства керамических образцов. И далее разработать оптимальные составы керамических шихт на основе отходов, обеспечивающих необходимые физико-механические характеристики керамических стеновых материалов.

Методы исследований. Рентгеноструктурный качественный фазовый анализ исследуемых материалов осуществлялся в соответствии с ДСТУ Б А.1.1-8-94 сравнением межплоскостных расстояний $d_{\text{эк}}$ с соответствующими эталонными данными. Метод базируется на определении положения и интенсивности линий дифрактограмм.

Дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Регистрация дифракционного спектра проводилась с помощью скинтилляционного счетчика. Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом БСВ-23. Съемка проводилась в Си излучении отфильтрованного с помощью плоского графитового монохроматора, расположенного на вторичном пучке перед счетчиком. Образец непрерывно вращался относительно оси перпендикулярной его плоскости.

Полученный набор экспериментальных значений d/n сравнивался со справочными литературными данными [10] и с данными картотеки JCPDS (международная база рентгеновских данных по всем известным фазам) [11]. Сравнение начинается с наиболее интенсивных линий. Критерием наличия фазы являлась совпадение не менее трех значений межплоскостных расстояний, соответствующих наиболее интенсивным ее линиям на дифрактограмме.

Дифференциально-термический анализ в соответствии с ДСТУ Б А.1.1-7-94 выполнялся на дериватографе системы А. Эрдея, Ф. Паулика, И. Паулика. Расшифровка результатов производилась по литературным данным [12].

Оптимизация составов, с целью сокращения количества экспериментов, производилась с помощью симплекс-решетчатого планирования эксперимента, которое предназначено для определения экстремума в многокомпонентных системах «состав – свойство».

Результаты исследований. На начальном этапе было исследовано сырье природного и техногенного происхождения. В исследованиях в качестве глинистого сырья применялась смесь в соотношении 50:50

лёссовидного и красно-бурого суглинков Сурско-Покровского месторождения. Использовались также техногенные отходы промышленности: терриконик шахты Степная, Днепропетровской области, красный шлам Николаевского глинозёмного завода (НАК).

В результате исследований установлено, что химический состав суглинков представлен такими оксидами: SiO_2 – 70,2 %, Al_2O_3 – 7,01 %, Fe_2O_3 – 2,15 %, TiO_2 – 0,58 %, CaO – 5,07 %, MgO – 1,55 %, K_2O – 1,85 %, Na_2O – 0,71 %, SO_3 – 0,08 %, CO_2 – 4,9 %, п.п.п. – 8,7. Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы (рисунки 1, 2) показали наличие гидрослюда; иллита, нонтронита, β -кварца.

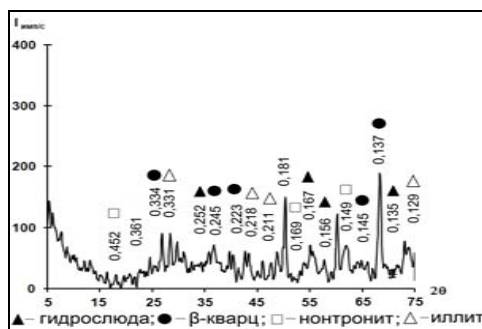


Рис. 1. Рентгеновая диффрактограмма Новоалександровского суглинка

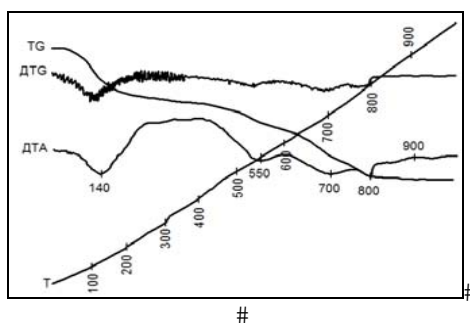


Рис. 2. Комплексный термический анализ Новоалександровского суглинка

По числу пластичности суглинок принадлежит к умеренно пластичным суглинкам. Число пластичности – 8,76.

Химический состав терриконика шахты Степная показал наличие таких оксидов: SiO_2 – 62,5 %, Al_2O_3 – 20,0 %, Fe_2O_3 – 6,60 %, TiO_2 – 0,90 %, P_2O_5 – 0,14 %, MnO – 0,14 %, CaO – 1,3 %, MgO – 4,0 %, K_2O – 0,21 %, Na_2O – 0,23 %, п.п.п. – 1,08. Рентгенофазовый анализ (рисунок 3) показал наличие: каолинита, монтмориллонита, гидрослюда, иллита, β -кварца. Данный отход

представлен в виде крупного щебня и песка, поэтому он подвергали измельчению до полного прохождения через сито № 2,5.

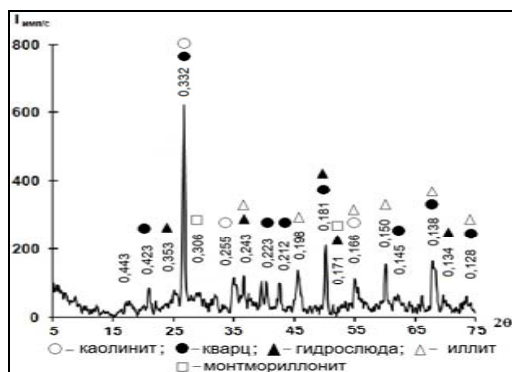


Рис. 3. Рентгеновая дифрактограмма терраконика

Также в исследованиях применялся красный шлам Николаевского глиноземного завода, который является отходом, образующимся при переработке бокситов на глинозем по способу Байера. Красный шлам соответствует ТУ 48-2853-310-85, ДСТУ Б В.2.7-39-95. Химический состав красного шлама НГЗ показал наличие таких оксидов: Fe_2O_3 – 50,46 %, Al_2O_3 – 14,75 %, CaO – 6,66 %, SiO_2 – 6,26 %, TiO_2 – 5,32 %, Na_2O – 2,86 %; п.п.п. – 11,19 %. Удельная поверхность – 14 м²/г. Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы (рисунок 4, 5) шлама определили основные его минералы: гематит, гидроаргиллит (гипбсит), β-кварц, карбонат кальция.

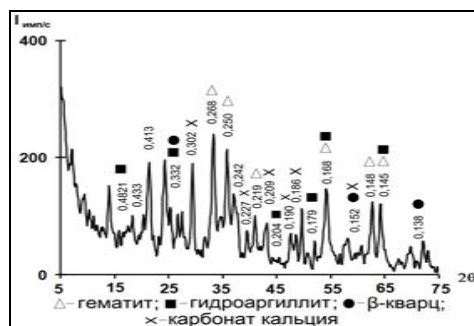


Рис. 4. Рентгенограмма красного шлама Николаевского глиноземного завода

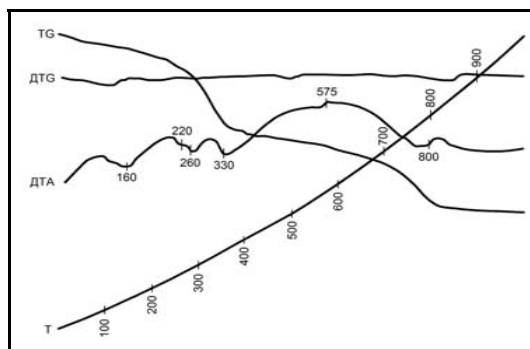


Рис. 5. Комплексный термический анализ красного шлама Николаевского глиноземного завода

Оценки пригодности к использованию данных видов вторичных продуктов в технологии строительных материалов и исследование физико-механических свойств полученных материалов выполнялась в соответствии с существующими стандартами и методами исследований.

Далее проводились исследования по использованию смеси суглинков совместно с террикоником шахты Степная и красным шламом НГЗ в составе сырьевой смеси.

Были исследованы двух- и трехкомпонентные сырьевые смеси с использованием в качестве глинистого компонента природного суглинистого сырья в количестве 62, 67 и 72 % совместно с террикоником в количестве – 28, 33, 38 % и красным шламом НГЗ – в количестве 5, 10, 15 %. Эффективность использования техногенных отходов промышленности оценивалась по показателям прочности, плотности и водопоглощения сырьевой смеси.

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 глинистого компонента, за X_2 – содержание в сырьевой смеси терриконика, за X_3 – содержание в сырьевой смеси красного шлама НГЗ. Диаграммы состояния «состав - предел прочности при сжатии» и «состав – плотность» для материала на основе суглинистого компонента, терриконика и красного шлама НГЗ при $t=870$ °С приведена на рисунках 6, 7.

При введении терриконика совместно с красным шламом в состав формовочной массы наблюдалось снижение формовочной влажности с 21 до 17 %. Проведенными исследованиями свойств образцов после сушки при 110 °С было установлено, что введение 27 % терриконика и 5 % красного шлама НГЗ понижают чувствительность к сушке с 1,25 до 0,81 и воздушную усадку с 7,4 до 6,8.

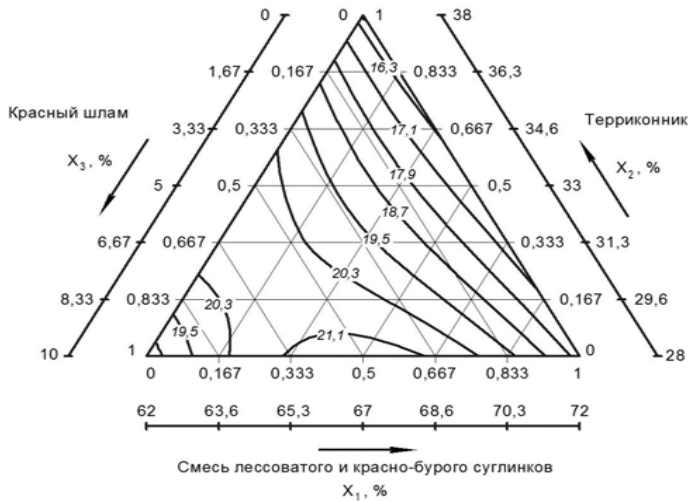


Рис. 6. Диаграмма состояния состав - предел прочности при сжатии для материала на основе смеси лессовидного и красно-бурого суглинков, терриконника и красного шлама, $t=870^\circ\text{C}$

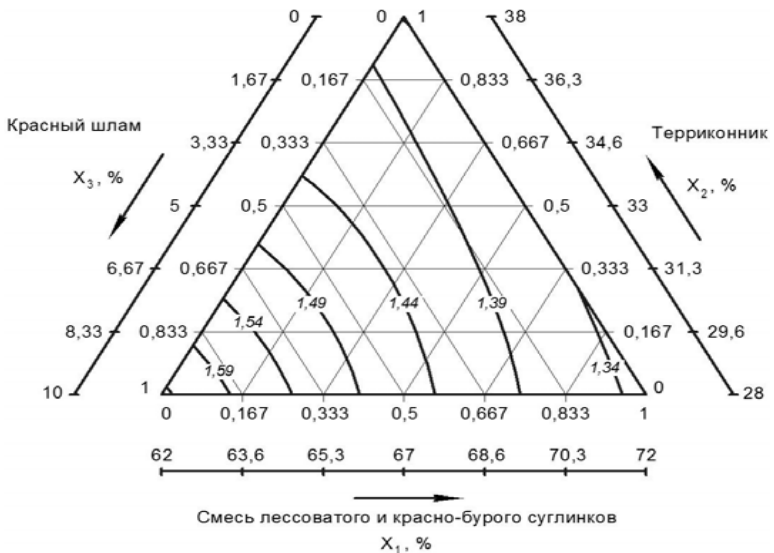


Рис. 7. Диаграмма состояния состав-плотность для материала на основе смеси лессовидного и красно-бурого суглинков, терриконника и красного шлама, $t=870^\circ\text{C}$

Микрофотография трехкомпонентной сырьевой смеси, обожжённой при температуре 870 °С, состоящая из 67 % смеси лессовидного и красно-бурого суглинков, 28 % терриконика, 5 % красного шлама НГЗ представлена на рисунке 8.

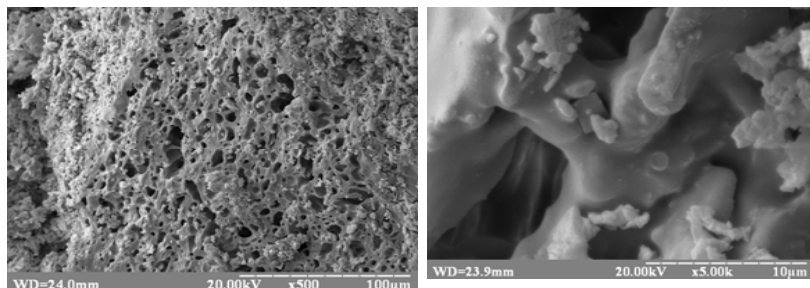


Рис. 8. Микрофотография трехкомпонентной сырьевой смеси, обожжённой при температуре 870 °С, состава, мас. %: смесь лессовидного и красно-бурого суглинков – 67, терриконик – 28, красный шлам НГЗ – 5 %

Выводы. В результате проведения исследований, установлено, что по химическому и фазово-минералогическому составу терриконики шахты Степная соответствуют составу кирпичных глин и являются пригодными для использоваться в составе сырьевой смеси при производстве керамического кирпича. Разработаны оптимальные составы керамических шихт на основе отходов, обеспечивающих необходимые физико-механические характеристики керамических стеновых материалов.

Введение террикоников и красного шлама НГЗ в состав сырьевой шихты приводит к снижению формовочной влажности, чувствительности к сушке и воздушной усадке.

Проведенные исследования показывают, что использование терриконика шахты Степная и красного шлама НГЗ в составе сырьевой смеси при производстве керамического кирпича позволит получать керамический кирпич марки 150 при температуре 870 °С, а также снизить энергетические затраты на обжиг.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шафоростова М. Н. Перспективы использования горелых пород шахтных отвалов / М. Н. Шафоростова, С. Ваильев // Комплексне використання природних ресурсів : V регіональна конференція, 6 грудня 2012 р. : збірка доповідей. – Донецьк : ДонНТУ. – 2012. – С. 16 – 19
2. Зубехин А. П. Повышение качества керамического кирпича с применением основных сталеплавильных шлаков / А. П. Зубехин, И. Г. Довженко // Строительные материалы. – 2011. – № 4. – С. 57 – 59.

3. 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.
4. Иващенко П. А. Использование нефелиновых отходов в производстве стеновых материалов / П. А. Иващенко, В. П. Варламов, Д. А. Варшавская и др. // Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. – 1977. – Вып. 6. – С. 5 – 8.
5. Демин Н. И. Использование колошниковой пыли при производстве кирпича / Н. И. Демин, И. С. Власова, И. А. Никитин и др. // Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. – 1975. – Вып. 3. – С. 3 – 4.
6. Рудник Н. Н. Использование добавки гранулированного шлака для повышения механической прочности лицевого кирпича / Н. Н. Рудник, Д. И. Юрченко // Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. – 1977. – Вып. 12. – С. 9 – 10.
7. Ефимов А. И. Эффективность действия минерализующих добавок / А. И. Ефимов, Э. М. Жукова, В. П. Варламов // Строительные материалы. – 1984. – №7. – С. 24 – 25.
8. 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.
9. 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 // Известия вузов. Строительство. – 2010. – № 11–12. – С. 21 – 25.
10. Бутт Ю. М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю. М. Бутт, Л. И. Рашкович. – М. : Госстройиздат, 1961. – 232 с.
11. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. – М. : Высшая школа, 1981. – 333 с.
12. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. – М. : Металлургия, 1970. – 150 с.