

Л.П. ЧЕРНЯК, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ

ПИТАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ В ТЕХНОЛОГІЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

Розглянуто ефективні напрямки практичного використання відходів глиноземного виробництва – червоного шламу з урахуванням обсягів їх накопичення і особливостей хіміко-мінералогічного складу як техногенної сировини у технології керамічних матеріалів. Показано залежність можливого вмісту цих відходів у керамічних масах від різновидів та призначення матеріалів і виробів. Наведено технологічні рішення по виробництву хімічно стійкої та архітектурно-оздоблювальної кераміки із мас з застосуванням червоного шламу.

Ключові слова: матеріали керамічні, сировина техногенна, шлам червоний, склад, технологія, структура, властивості.

Вступ. Розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів із застосуванням відходів інших галузей промисловості є актуальною задачею, що комплексно вирішує питання хімічної технології, ресурсозбереження та охорони довкілля [1, 2]. У значному ступені це стосується ресурсоемного виробництва будівельної кераміки [3, 4].

Відомо, що серед багатотоннажних відходів промисловості значне місце займає червоний шлам, який утворюється у кольоровій металургії при виробництві глинозему з бокситів за технологією Байєра [5]. Дослідженням і розробці технології виготовлення матеріалів із використанням червоного шламу приділяється значна увага [6 – 8].

В цьому напрямку щодо червоного шламу – відходів підприємств України виконана подана робота.

Характеристика об'єктів дослідження. Об'єктом дослідження стали керамічні маси для виготовлення матеріалів і виробів із максимально можливим застосуванням червоного шламу – відходів виробництва ПАТ «Миколаївський глиноземний завод» і ПАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат».

За хімічним складом червоний шлам характеризується високим вмістом оксидів заліза, проте досліджувані проби виробників, відібрані у різні періоди, мають суттєві відмінності, пов'язані із зміною складу вихідною бокситової сировини та технологічних параметрів її переробки (табл. 1).

Так, при порівнянні проб відходів останнього періоду у випадку МГЗ-13

© Л.П. Черняк, 2014

відзначається дещо більший, ніж для ЗАЛК-13, вміст SiO_2 , TiO_2 і Na_2O при дещо меншій кількості CaO .

Таблиця 1 – Хімічний склад червоного шламу

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в.п.п
МГЗ	12,40	10,36	58,64	2,36	1,21	1,02	0,22	3,50	0,20	10,80
МГЗ-13	9,80	16,50	47,80	5,80	4,10	0,24	0,10	4,20	-	11,00
ЗАЛК	8,33	22,89	44,42	2,18	5,74	0,60	0,58	2,89	0,16	10,63
ЗАЛК-13	7,10	16,60	50,00	5,28	6,34	0,18	0,11	2,10	-	11,70

Мінералогічний склад досліджуваних проб червоного шламу характеризується наявністю гетиту $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гематиту Fe_2O_3 , гідраргілиту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, рутилу TiO_2 і ільмениту FeTiO_3 при певних відмінностях у їх кількісному співвідношенні (рис. 1).

Встановлено, що використання мас на основі сумішей червоного шламу та природних глин дозволяє моделювати хіміко-мінералогічний склад, параметри структури та властивості кераміки [1, 9].

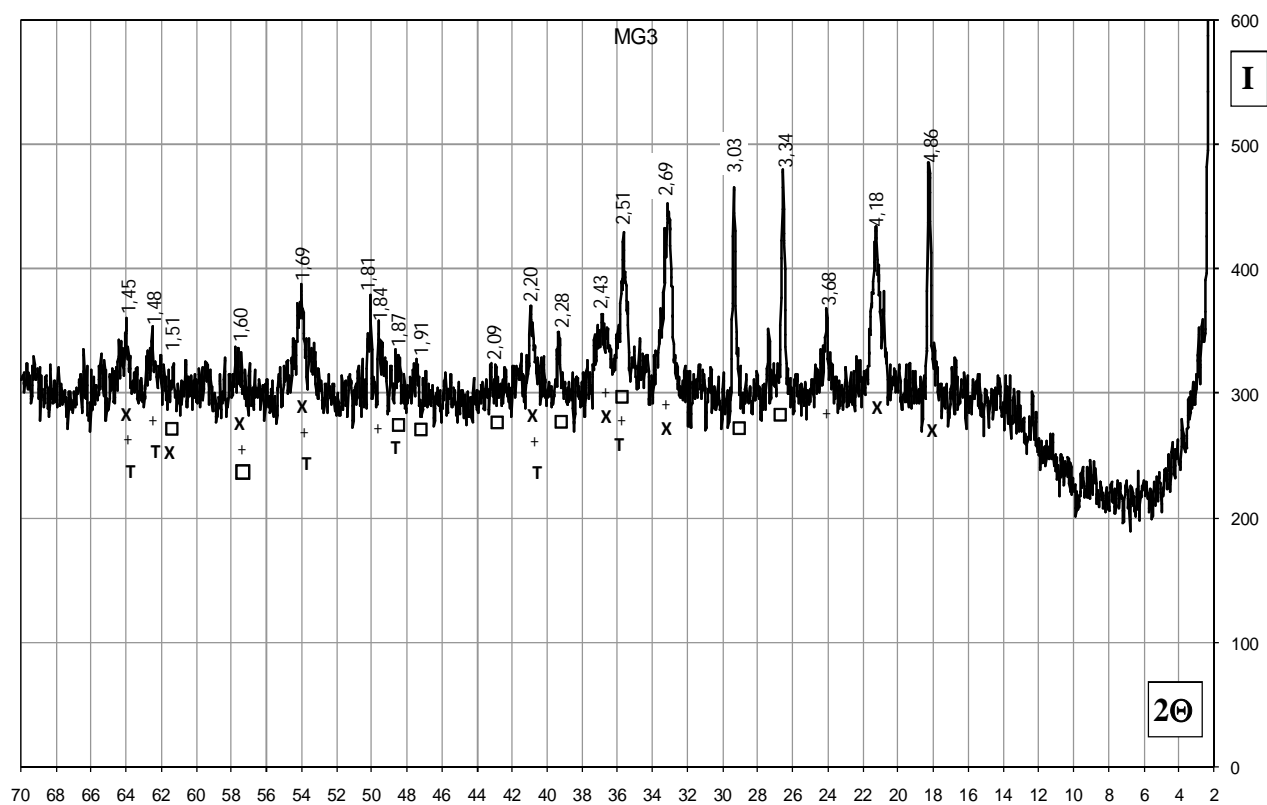
Визначено, що максимум ефекту інтенсифікації спікання та підвищення властивостей кераміки досягається в інтервалі виробничих температур випалювання 1150 – 1200 °С для мас на основі бінарних сумішей, що містять 20 – 40 мас. % SiO_2 , 20 – 27 мас. % Al_2O_3 , 24 – 34 мас. % Fe_2O_3 . При цьому рівновисока кислото- та лугостійкість зразків випалювання мас, забезпечується формуванням кристалічних систем гематит – корунд – кварц, гематит – анортит – кварц та склофази, насиченої оксидами заліза.

Технологічний процес виробництва кераміки на основі червоного шламу. Результатом практичної реалізації виявлених закономірностей спікання мас на основі систем червоний шлам – глина стала розробка технологічної схеми виробництва кераміки, особливістю якої є варіантність (рис. 3).

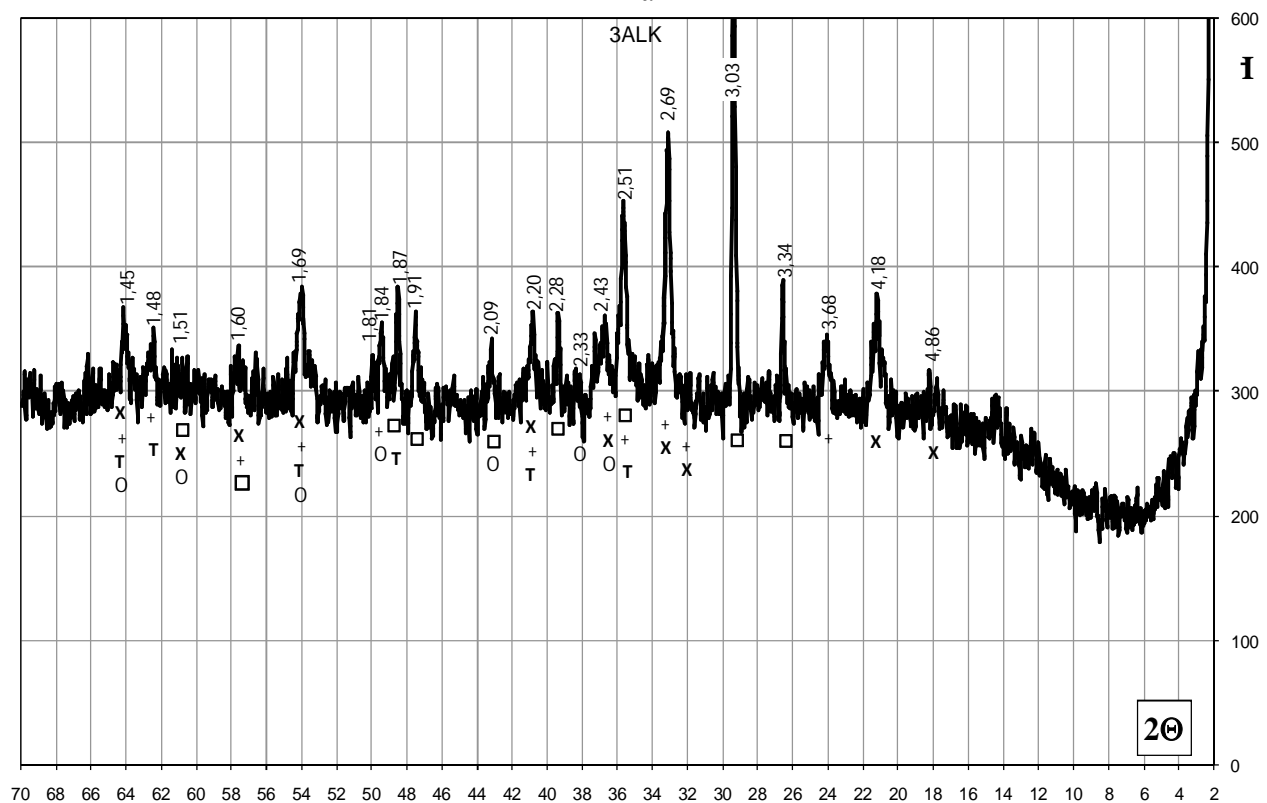
У першому варіанті, що є перспективним для створення виробництва безпосередньо або поблизу глиноземних виробництв, передбачено використання червоного шламу у вигляді суспензії (тобто без попереднього зневоднення), дозування та змішування з глиною, опіснюючими та плавнями, зневоднення маси через фільтрпрес, пластичне формування, сушку та випалювання виробів.

Другий варіант передбачає використання червоного шламу, що попередньо зневоднений, дозування та змішування з глиною, опіснюючими та плав

внями, пластичне формування, сушку та випалювання виробів.



а



б

Рис. 1. Дифрактограми проб червоного шламу: а – МГЗ, б – ЗАЛК (х – гетит, + – гематит, т – рутил, о – гідраргіліт).

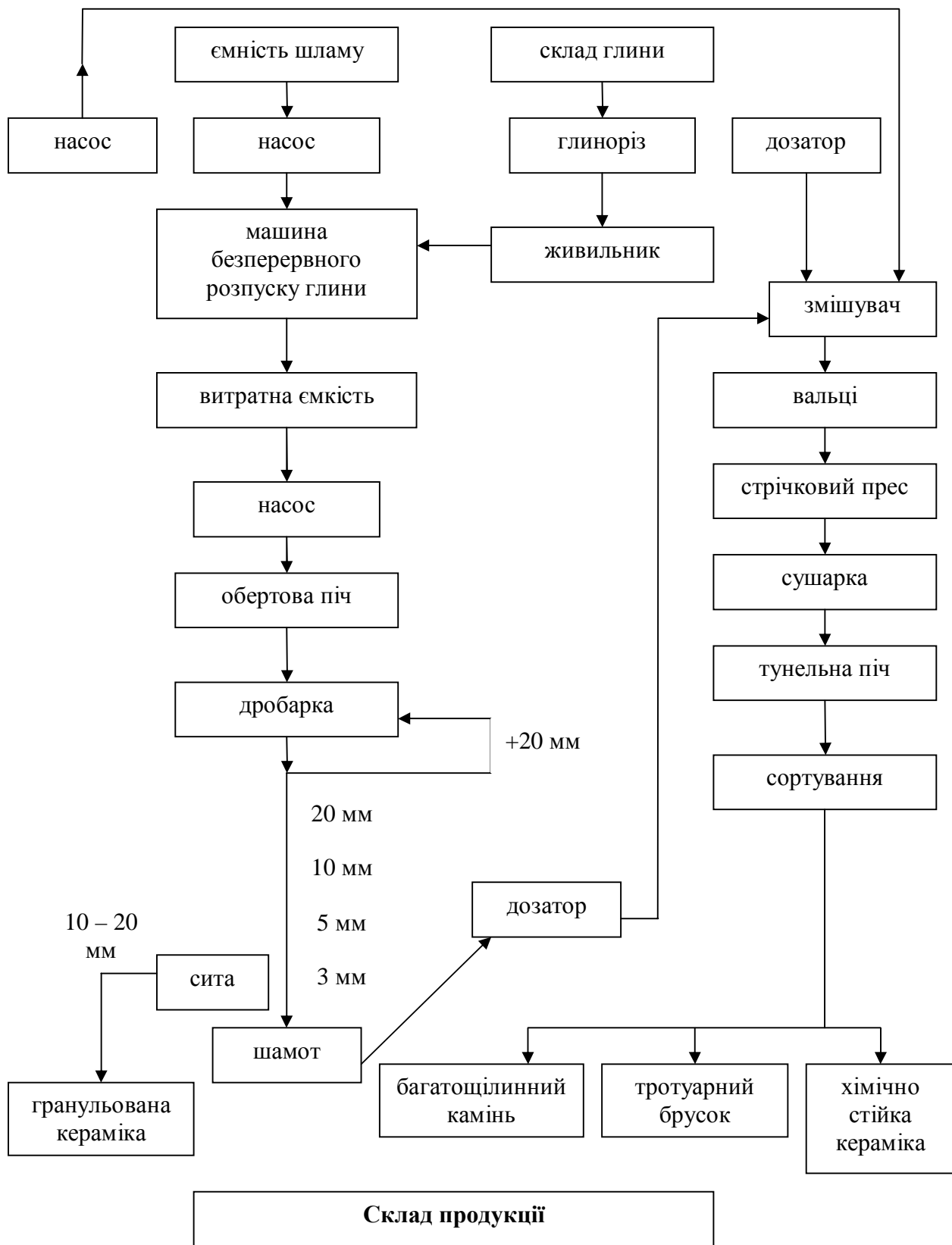


Рис. 3 – Технологічна схема виробництва керамічних виробів на основі червоного шламу

Дослідно-промислові партії керамічних матеріалів виготовляли із маси на основі червоного шламу та полімінеральних глин при їх кількісному спів-

відношенні 4 : 1.

Технологія включала шихтування компонентів, змішування та випалювання у печі за максимальних температур 1200 – 1250 °С, подрібнення та розподіл на фракції:

– фракції 5 – 10мм, 10 – 15 мм, 15 – 20мм, як гранульована кольорова кераміка призначена для декорування поверхні бетонних панелей при їх виготовленні;

– фракція менше 3 мм призначена для використання в якості шамоту для виробництва кераміки пластичним формуванням.

Фактично гранулометричний склад шамоту становив, (мас. %):

≥ 3 мм – 3,1; 3 – 2 мм – 27,82; 2 – 1 мм – 21,80; 1 – 0,5 мм – 6,15; 0,5 – 0,25мм – 15,40; ≤ 0,25 мм – 24,5. Водопоглинання продукту, що виготовили за наведеною технологією, становило 8 – 10 мас. %.

Частину маси після випалювання подрібнювали у вібротліні, внаслідок чого отримали пігмент для фасадних фарб червоного та темно-червоного кольору з питомою поверхнею 4500 см²/г.

Виготовлення хімічно стійкої кераміки та шляхових елементів мощення здійснили з використанням маси, що містить (мас. %): виготовлений за вище наведеною технологією шамот 35, червоний шлам 15, глина полімінеральна 25, глина тугоплавка 25.

Компоненти дозували, змішували, пропускали крізь вальці, після чого формували на стрічковому вакуум-пресі спарені вироби, доводили у камерній сушарці до залишкової вологості 1 – 2 мас.% при міцності на згин 5,8 МПа та випалювали.

Виявлено, що вироби характеризуються водопоглинанням менше 8 мас. % у робочому інтервалі максимальних температур випалювання 1200 – 1250 °С та менше 10 мас. % в інтервалі 1175 – 1250 °С, при цьому міцність виробів на згин складає 18 – 21 МПа.

Тестування властивостей виробів, що виготовили при дослідно-промислових випробуваннях, показало, що шамот та хімічно стійка кераміка із мас на основі червоного шламу відзначаються рівновисокими показниками кислото- та лугостійкості, шляхові елементи мощення – високою міцністю та тривкістю на стирання.

Отримані вироби червоного та темно-червоного кольору розміром 200 × 100 × 20 мм з характеристиками: водопоглинання 5 – 6 мас. %, міцність на стиск 40 МПа, міцність на згин 11 МПа, стиранність 0,2 г/см²

Керамічні вироби пластичного формування (цегла та плитки) відзначаються рівновисокою кислото- та лугостійкістю (97 – 99 та 93 – 95 мас. % відповідно), що за лугостійкістю на 13 – 15 % перевищує показники шамотованої маси на основі артемівської глини, яка традиційно використовується у вітчизняному виробництві кислототривів.

Висновки.

Визначено, що використання раціональних сумішей техногенної і природної сировини є ефективним засобом інтенсифікації процесів структуроутворення, спікання і підвищення властивостей кераміки, в тому числі хімічної стійкості.

Кераміка із шамотованої маси на основі суміші червоного шламу і полімінеральної глини з загальним вмістом шламу 60 мас. % (35 мас. % Fe_2O_3) характеризується рівною з виробничою масою на основі гідрослюдисто-каолінітової глини кислотостійкістю 98,8 мас. % і значно більшою лугостійкістю 94,1 проти 69,8 мас. % завдяки формуванню кристалічної системи гематит-анортит-кварц з кількісним співвідношенням 4 : 3 : 3.

Технологічні принципи управління процесом структуроутворення кераміки в процесі виробництва з максимально можливим використанням техногенної сировини включають двостадійність спрямованого фазоутворення: при випалюванні сумішей відходів промисловості та глини при їх кількісному співвідношенні від 3 : 2 до 4 : 1 на шамот і при випалюванні виробів з шамотованої маси на основі сумішей відходів і глин;

Розроблена технологічна схема передбачає можливість організації виробництва керамічних виробів із мас з максимальним використанням червоного шламу безпосередньо на заводах, де відходи утворюються та накопичуються, або з частковим використанням на діючих підприємствах будівельної кераміки, що визначає перспективу розвитку регіонального виробництва високоякісних матеріалів і виробів.

Список літератури: 1. *Удачкин И.Б.* Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / [И.Б. Удачкин, А.А. Пащенко, Л.П. Черняк и др.]. – К.: Будівельник, 1988. – 104 с. 2. *Моссур П.М.* Техногенное минеральное сырье и его использование в Украине / П.М. Моссур, С.В. Негода // ГИАБ . – 2007. – № 6. – С. 299 – 307. 3. *Черняк Л.П.* Критерії вибору сировини для сучасного виробництва будівельної кераміки // Строительные материалы и изделия. – 2003. – № 1 – С. 2 – 4. 4. *Черняк Л.П.* Критерії вибору сировини для сучасного виробництва будівельної кераміки // Строительные материалы и изделия. – 2003. – № 2. – С. 6 – 8. 5. *Утков В.А.* Перспективы развития способов переработки и использования красных шламов в СССР и за рубе-

жом / В.А. Утков, А.В. Пацей, Е.И. Казаков. – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983. – 32 с. **6.** Пащенко А.А. Новые цементы / А.А. Пащенко. – К.: Будівельник, 1978. – 220 с. **7.** Suchita Rai An Alternative to Clay in Building Materials: Red Mud Sintering Using Fly Ash via Taguchi's Methodology / [Suchita Rai, Dilip H. Lataye, M. J. Chaddha et all.] // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 2013, Article ID 757923. – 7 p. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/757923>. **8.** Губіна В.Г. Червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина / В.Г. Губіна, В.М. Кадлиніков // Геолого-мінералогічний вісник. – 2005. – № 2. – С. 122 – 126. **9.** Сай В.И. Совершенствование технологии строительной керамики / В.И. Сай, Л.П. Черняк. – К.: Знание, 1985. – 22 с.

References: **1.** Udachkin I.B. Komplexnoe razvitie syrievoy bazy promyshlennosti stroitelnykh materialov / [I.B. Udachkin, A.A. Paschenko, L.P. Cherniak et all.]. – Kiev: Budivel'nik, 1988. – 104 p. (in Russian). **2.** Mossur P.M. Tekhnogennoe mineralnoe syrie i ego ispolzovanie v Ukraine / P.M. Mossur, S.V. Negoda // GPAB. – 2007. – № 6. – P. 299 – 307. (in Russian). **3.** Cherniak L.P. Kryterii vyboru syrovyny dlia suchasnogo vyrobnytstva budivelnoi keramiki // Stroitelnye meterialy i izdeliya. – 2003. – № 1 – P. 2 – 4. (in Ukraine). **4.** Cherniak L.P. Kryterii vyboru syrovyny dlia suchasnogo vyrobnytstva budivelnoi keramiki // Stroitelnye meterialy i izdeliya. – 2003. – № 2. – P. 6 – 8. (in Ukraine). **5.** Utkov V.A. Perspektivy razvitiya sposobov pererabotki i ispolzovaniya krasnykh schlamov v USSR s za rubegom / V. A. Utkov, A. V. Patsey, E. I. Kazakov. – Moscow: TsNIItsvetmet ekonomiki I informatsii, 1983. – 32 p. (in Russian). **6.** Paschenko A.A. Novye tsementy / A.A. Paschenko. – Kiev: Budivel'nik, 1978. – 220 p. (in Russian). **7.** Suchita Rai An Alternative to Clay in Building Materials: Red Mud Sintering Using Fly Ash via Taguchi's Methodology / [Suchita Rai, Dilip H. Lataye, M. J. Chaddha et all.] // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 2013, Article ID 757923. – 7 p. – Rezhym dostupa: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/757923>. **8.** Gubina V.G. Chervonyy schlam Mykolaivskogo glynozemnogo zavodu – tsinna tekhnogenna syrovyna / V.G. Gubina, V.M. Kadaschnikov. // Geologo-mineralogichnyy vestnik. – 2005. – № 2. – P. 122 – 126. (in Ukraine). **9.** Say V.I. Sovershenstvovanie tekhnologii stroitelnoy keramiki / V.I. Say, L.P. Cherniak. – Kiev: Znanie, 1985. – 22 p. (in Russian)

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 25.10.14

УДК 666.3: 666.9.022.2

Питання використання червоного шламу в технології будівельної кераміки / Л.П. ЧЕРНЯК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № XX (XXXX). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. XXX – XXX. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Розглянуто ефективні напрямки практичного використання відходів глиноземного виробництва – червоного шламу з урахуванням обсягів їх накопичення і особливостей хіміко-мінералогічного складу як техногенної сировини у технології керамічних матеріалів. Показано залежність можливого вмісту цих відходів у керамічних масах від різновидів та призначення матеріалів і виробів. Наведено технологічні рішення по виробництву хімічно стійкої та архітектурно-оздоблювальної кераміки із мас з застосуванням червоного шламу.

Ключові слова: матеріали керамічні, сировина техногенна, шлам червоний, склад, технологія, структура, властивості.

Issues of the use of red mud in the technology of building ceramics production / L.P. CHERNYAK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № XX (XXXX). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. XXX – XXX. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Effective ways of the practical use of alumina production waste – red mud have been considered taking into account the amount of its accumulation and specific features of chemical and mineralogical composition as man-made materials in the technology of ceramic materials. The dependence of a permissible content of such wastes in ceramic masses on the varieties and predestination of materials and products is shown. Technological solutions concerning the production of chemically resistant as well as architectural finishing ceramic from the masses using red mud are given.

Keywords: materials ceramic, raw material man-made, sludge red, composition, technology, structure, properties.

УДК 536.548

А.Д. ОСИПОВ, научн. сотруд., ННЦ ХФТИ, Харьков

О ЗАВИСИМОСТЯХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ У НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ IV – VI ГРУПП

Показано, что величины поверхностной энергии у ряда материалов, содержащих элементы IV-VI групп в значительной мере определяются комплектами функций, включающих характерные атомно-электронные величины.

Ключевые слова: поверхностная энергия, материалы, содержащие элементы IV-VI групп, зависимости эффективных потенциалов.

Введение. При получении многих систем, материалов, в частности, применяемых в ядерной энергетике, изучении влияния на их хрупкое разрушение радиационных, термомеханических и других воздействий, образовании фаз, во многих случаях одними из основных являются факторы поверхностной энергии [1 – 4].

В частности, при рассмотрении особенностей работы устройств термо-ядерного реактора учитываются связи поверхностной энергии с параметрами, включающими модули упругости и другие величины [4].

Для вычислений поверхностной энергии γ^t используется выражение [2]:

$$\gamma^t = \Delta H / \omega N_A^{1/3} V^{2/3} q \quad (1)$$