

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Томский государственный архитектурно – строительный университет»

На правах рукописи

СЕМЕНОВЫХ МАРК АНДРЕЕВИЧ

**СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА С АНОРТИТОВОЙ ФАЗОЙ НА
ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН И ТЕХНОГЕННОГО
НЕПЛАСТИЧНОГО СЫРЬЯ**

2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Н.К. Скрипникова

Томск – 2023 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО И НЕКОНДИЦИОННОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	12
1.1 Строительная керамика с использованием техногенных сырьевых материалов	13
1.1.1. Строительная керамика с использованием золошлаковых (отходов теплоэнергетики) отходов	14
1.1.2. Строительная керамика с использованием техногенных отходов.....	16
1.1.3 Строительная керамика с использованием кальцийсодержащих отходов	18
1.2 Синтез анортита в составе строительной керамики	23
1.3 Постановка цели и задачи работы	26
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ.....	28
2.1 Характеристика исходных материалов.....	28
2.1.1 Характеристика глинистого сырья	29
2.1.2 Характеристика техногенного сырья	31
2.2 Методы исследования и методология работы	34
2.2.1 Физико-механические методы исследования	35
2.2.2 Физико-химические методы исследования	36
2.3 Методология работы	37
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ АНОРТИТА ПРИ ОБЖИГЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ГЛИНЫ, КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	40
3.1. Процессы фазообразования при обжиге глины Верхового месторождения.	40
3.1.1 Анализ влияния температуры на физические свойства продукта обжига глины Верхового месторождения.....	42
3.1.2 Физико-химический анализ процессов, происходящих при обжиге глины Верхового месторождения.....	45
3.1.3 Анализ микроструктуры продукта обжига глины Верхового месторождения	48

3.2 Процессы фазообразования при обжиге непластичного техногенного сырья	50
3.2.1. Процессы фазообразования при обжиге шлама газоочистки конвертерного производства.....	52
3.2.2 Процессы фазообразования при обжиге шлака доменного	56
3.2.3. Процессы фазообразования при обжиге шлама газоочистки доменного производства	60
Выводы по главе 3	64
4. РАЗРАБОТКА КОМПОНЕНТНЫХ СОСТАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ КОМПОЗИЦИЙ ГЛИНЫ С ТЕХНОГЕННЫМИ ОТХОДАМИ.....	66
4.1.1 Разработка компонентных составов для получения строительной керамики, содержащей глину Верхового месторождения и шлам газоочистки конвертерного производства и подбор режима обжига композиций	66
4.1.2 Процессы фазообразования при обжиге композиции, содержащей глину Верхового месторождения и шлам газоочистки конвертерного производства	75
4.2.1 Разработка компонентных составов для получения строительной керамики, содержащей глину Верхового месторождения и шлак доменного производства и подбор режима обжига композиций	82
4.2.2 Процессы фазообразования при обжиге композиции, содержащей глину Верхового месторождения и шлак доменный.....	87
4.3.1 Подбор и обоснование составов для получения керамических материалов содержащей глинистое сырье Верхового месторождения и шлам газоочистки доменного производства и подбор режима обжига композиций.....	93
4.3.2 Процессы фазообразования при обжиге композиции, содержащей глину Верхового месторождения и шлам газоочистки доменного производства	98
Выводы по 4-ой главе:	105
5. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ С АНОРТИТОВОЙ ФАЗОЙ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ГЛИНЫ И КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО НЕПЛАСТИЧНОГО СЫРЬЯ	108
5.1 Обоснование и выбор компонентных составов	108
5.2 Технология получения керамического кирпича с анортитовой фазой	109
5.3 Свойства образцов керамического кирпича с анортитовой фазой	113
5.4 Технология получения керамического кирпича с анортитовой фазой в производственных условиях	117
Выводы по главе 5	121

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	126
Библиографический список.....	128
Приложение 1	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

В строительной индустрии керамический кирпич занимает одно из лидирующих мест в области использования стеновых конструкционных материалов. Керамический кирпич и другие виды строительной керамики были и остаются долговечными и надежными строительными материалами. Повышение качества кирпича и других видов керамики путем использования природных глин и техногенного сырья является в настоящее время актуальной задачей. Одним из перспективных направлений модифицирования состава керамической шихты для получения керамического кирпича является использование техногенных металлургических отходов, позволяющих улучшить прочностные характеристики, износостойкость и долговечность строительного кирпича. Исследования по совершенствованию составов и технологии керамических материалов с использованием непластичных техногенных отходов являются актуальными.

Работа выполнена в рамках проекта грантовой поддержки Российского фонда фундаментальных исследований № 20-79-10102 и при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования FEMN-2023-0003.

Степень разработанности темы диссертационного исследования

В решение вопросов получения керамических материалов с использованием техногенных отходов внесли свой вклад многие ученые: В.М. Погребенков, В.В. Верещагин, Т.В. Вакалова, А.Ю. Столбоушкин, С.В. Федосов, Л.А. Орлова, В.В. Дубинецкий, В.А. Гурьева, А.Е. Бурученко, С.А. Шахов, А.Д. Шильцина, В.Д. Котляр, Н.Д. Яценко, Н.А. Бабак, Л.Л. Масленникова, Liu Han-Qiao, V. Angjusheva, Pei Dejian, V.G. Karayannis, R. Sokolar и др. Проведенные исследования показывают высокую эффективность применения техногенных отходов в качестве сырья при производстве керамических строительных материалов. Они обеспечивают повышение эксплуатационных качеств керамических материалов в сравнении с изделиями, получаемыми с

использованием традиционных сырьевых материалов. Однако, исследования, касающиеся применения кальцийсодержащих металлургических отходов для получения строительной анортитовой керамики, практически не встречаются в научной литературе.

Комплексные исследования кальцийсодержащего сырья в виде техногенных отходов для получения анортитсодержащей строительной керамики с улучшенными физико-механическими показателями в свете последних программ индустриально-инновационного развития страны являются востребованными.

Объект исследования.

Строительные керамические материалы на основе композиций из глинистого сырья и непластичных кальцийсодержащих отходов.

Предмет исследования.

Физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и свойств строительной керамики с использованием кальцийсодержащих металлургических отходов в составе шихты.

Цель работы: является разработка составов и технологии получения строительной керамики с анортитовой фазой на основе легкоплавких глин и кальцийсодержащего техногенного сырья.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- исследование технологических свойств сырьевых материалов и возможности их применения в составе шихты для получения строительной керамики с анортитовой фазой;
- исследование физико-химических процессов и структурных превращений при обжиге сырьевых материалов;
- разработка составов и исследование физико-химических процессов при обжиге многокомпонентных смесей, состоящих из глины и кальцийсодержащих металлургических отходов;

- разработка технологии получения строительной анортитсодержащей керамики, исследование физико-механических характеристик лабораторных образцов и практическая реализация научных результатов.

Научная новизна

- Установлено, что количество синтезируемого анортита при обжиге керамического материала на основе глины и непластичного сырья при соотношении оксидов в компонентной шихте $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 - 1:2:6$ с содержанием оксида кальция (CaO) в смеси 7 масс.% составляет 18 % масс. При соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 - 1:2:1,5$ количество оксида кальция увеличивается до 17 масс.%, а количество анортита составляет 24 масс. %.

- Установлено, что наличие железосодержащих оксидов в виде FeO , Fe_2O_3 в количестве 12 % масс. в композициях глины и непластичного сырья снижает температуру спекания на 82 °С по сравнению с глиной и интенсифицирует синтез анортита за счет образования легкоплавких эвтектик.

- Кристаллы анортита размерами 5–20 мкм агломерируются с кристаллами кварца, волластонита и формируют конгломераты в виде кристаллического каркаса, обволакиваемого стеклофазой с образованием керамического изделия прочностью при сжатии 40–44 МПа.

Теоретическая значимость диссертационной работы

Получены новые данные о процессах синтеза анортита при взаимодействии глины и кальцийсодержащего сырьевого компонента в условиях температуры обжига 1050 °С. Развита представления о получении анортитовой фазы при определенном соотношении компонентов CaO , Al_2O_3 и SiO_2 . Разработаны научные положения получения строительных керамических материалов с анортитовой фазой с использованием кальцийсодержащего вторичного сырья.

Практическая значимость диссертационной работы.

- Разработанный состав, содержащий CaO в количестве 6,93 масс.%, с использованием шлама газоочистки конвертерного производства в составе шихты 20 масс.% позволяет получить керамические изделия, содержание анортита в

которых составляет 18 %, со следующими свойствами: прочность при сжатии – 44 МПа, плотность – 2010 кг/м³, водопоглощение – 8,5 %.

- Разработанный состав, содержащий СаО в количестве 3,29 масс.%, с использованием шлака доменного в составе шихты 20 масс.% обеспечивает получение керамического образца, содержание анортита в котором составляет 13 %, со следующими свойствами: прочность при сжатии – 29 МПа, плотность – 2050 кг/м³, водопоглощение – 12 %.

- Разработанный состав, содержащий СаО в количестве 4,49 масс.%, с использованием шлама газоочистки доменного производства в составе шихты 20 масс.% позволяет получить керамический образец, содержание анортита в котором составляет 15 %, со следующими свойствами: прочность при сжатии – 35 МПа, плотность – 1990 кг/м³, водопоглощение – 9,6 %.

- Разработаны технологические основы получения строительного керамического кирпича на основе глины и непластичного сырья в виде кальцийсодержащих отходов металлургической отрасли.

- Получен патент на изобретение № 2797169 «Керамический кирпич и способ его получения».

Методология диссертационного исследования

Методология работы основана на рабочей гипотезе, заключающейся в том, что в состав строительной керамики в качестве сырьевого компонента шихты вводится кальцийсодержащее вторичное сырье, обеспечивающее синтез анортита при обжиге.

Исходя из рабочей гипотезы, для обеспечения условий синтеза анортита в фазовом составе керамических материалов были выполнены следующие этапы:

- исследование технологических свойств сырьевых материалов и возможности их использования при производстве строительной керамики с анортитовой фазой;

- исследование физико-химических процессов, протекающих при обжиге глины и кальцийсодержащих металлургических отходов;

- разработка компонентных составов шихты и технологии получения строительной керамики с анортитовой фазой;
- исследование процессов, протекающих при обжиге композиций различных составов и свойств полученных керамических материалов.

Методы диссертационного исследования

Для исследования свойств сырьевых компонентов и изготовленных материалов, а также процессов, протекающих при спекании керамических материалов, использовались следующие методы анализа с применением аппаратуры: рентгенофазовый (Shimadzu XRD 6000 в $\text{CuK } \alpha$ -излучении), дифференциально-термический (синхронный ТГА/ДТА/ДСК анализатор SDT Q600), растровая электронная микроскопия (система с электронным и фокусированным ионным пучками Quanta 200 3D). Физико-механические свойства строительной керамики определялись согласно требованиям нормативных документов.

Положения, выносимые на защиту:

- Анортит с размерами кристаллов 5–20 мкм обеспечивает формирование структуры с зернами кварца, и кристаллами волластонита с образованием конгломератов в виде кристаллического каркаса, обволакиваемого стеклофазой.
- Синтез анортита в составе строительной керамики в количестве от 18 до 24 % на основе глины и кальцийсодержащего сырья при соотношении оксидов $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$, варьирующемся от 1:2:6 до 1:2:1,5, обеспечивает прочность при сжатии кирпича до 44 МПа;

Достоверность результатов исследования

Достоверность основных положений и выводов обеспечивается необходимым объемом статистики, применением современных методов расчета и лабораторного оборудования, обладающих высоким уровнем точности измерений. Результаты проведенных исследований не противоречат данным,

представленным в опубликованных научных работах российских и зарубежных ученых.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке цели и задач научного исследования. Лично были проведены исследования по определению физико-механических характеристик, реализована обработка результатов исследования физико-химических свойств керамических материалов и разработаны технологические основы получения анортитсодержащих керамических материалов. Были проведены расчетные и экспериментальные исследования, результаты которых проанализированы, интерпретированы и подготовлены к публикации. Анализ полученных результатов и формулирование выводов проводилось совместно с научным руководителем. При публикации результатов диссертационной работы вклад автора составлял 70 %.

Апробация диссертационного исследования

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на научной школе-конференции с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» (г. Томск. 2022 г.), III Международной научно-практической конференции с международным участием «Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России» (г. Новокузнецк, 2022 г.), Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2022 г.), Международной конференции «Gas Discharge Plasmas and Their Applications» (GDP 2021) (г. Томск, 2021 г.), «Современные строительные материалы и технологии» (Калининград, 2021 г.), XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2021).

Публикации

По материалам выполненных исследований опубликовано 15 научных работ, в том числе 7 статей, рекомендованных ВАК, 4 из которых индексируются в базах Scopus.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, заключения, списка литературы из 132 наименований. Работа изложена на 144 страницах текста, содержит 43 рисунка и 35 таблиц.

1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО И НЕКОНДИЦИОННОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

В настоящее время возникает тенденция к развитию городской инфраструктуры. Проблема строительства новой жилплощади резко встает как никогда раньше [1–5]. В соответствии с чем в Томской обл. активно отстраиваются жилые районы. Основными застройщиками являются на настоящий момент являются ООО «Томская домостроительная компания» и ООО «Группа компаний «Карьероуправление». ООО «Томская домостроительная компания» при строительстве прибегает к технологии возведения панельных и монолитных домов, в то время как ООО «Группа компаний «Карьероуправление» возводят дома из кирпича. Оба подхода имеют как преимущества, так и недостатки. В то время как монолитное и панельное строительство предполагает короткие сроки и относительную дешевизну строительства, кирпичные дома обладают рядом эксплуатационных преимуществ и декоративной выразительностью. Особенно актуально кирпичное строительство при возведении малоэтажных зданий [6–8].

Облицовочный кирпич позволяет при различных комбинациях, вариантах и видах кладки придавать зданиям неповторимый вид. В связи с стремлением застройщиков к индивидуальности, выразительности и эстетическому многообразию актуальными вопросами развития для лицевой стеновой керамики являются поиск новых визуальных решений, разработка новых видов эстетических вариантов архитектурных решений [9].

Исходя из вышесказанного, можно назвать керамический кирпич актуальным и востребованным строительным материалом. Но востребованность кирпича требует и высокого обеспечения предложением одного и подразумевает колоссальное количество сырьевого материала. В производстве керамического кирпича и камня технологический брак достигает 15%, это связано в первую очередь с качеством сырьевых компонентов [10]. Чтобы удовлетворить

потребность стройиндустрии в керамических материалах, предприятиям приходится прибегать к использованию в составах шихты низкокачественных суглинков в связи с истощением сырьевой базы и недостатке либо невозможности организации новых глиняных карьеров. Это усложняет технологию производства изделий, соответственно возникает необходимость в регулировании состава дополнительными добавками, а также изменение технологии производства

Следовательно, с целью улучшения качества производимой продукции необходимо искать пути замещения сырьевой базы на альтернативные варианты. Одним из видов сырьевого материала могут служить техногенные металлургические отходы. В настоящее время активно исследуется данный подход, при котором различные виды техногенных отходов являются частичными заменителями глинистого сырья или добавками при производстве керамических материалов и изделий [11–21]. При этом большинство исследований эксплуатационных свойств полученных лабораторных образцов позволяют сделать заключение о высокой эффективности ввода в состав шихты техногенных отходов: наблюдается улучшение эксплуатационных свойств и снижение себестоимости получаемой продукции.

1.1 Строительная керамика с использованием техногенных сырьевых материалов

К техногенным сырьевым материалам, которые могут использоваться в производстве керамических строительных изделий и материалов относятся отходы или побочные продукты производства различных промышленных направлений [22]. Такими сырьевыми материалами, к примеру, являются золошлаковые отходы, нефтяные отходы, металлургические отходы, образующиеся в процессе получения металлов из природного сырья и получении сплавов и другие. Далее будут описаны работы, в которых используются различные способы модифицирования строительных керамических материалов на основе алюмосиликатной сырьевой базы.

1.1.1. Строительная керамика с использованием золошлаковых (отходов теплоэнергетики) отходов

Одним из путей модифицирования компонентного состава является введение золошлаковых отходов. В работах [23–31] описаны технологии получения керамических материалов с использованием вторичного сырья в виде зол различных производств.

В работе установлена возможность использования зол от сжигания бытовых сточных осадков в качестве сырья для производства фасадных керамических экранов. Установлено, что при обжиге изделий с содержанием золы более 50% формируется однородная матричная микроструктура, которая представлена стеклофазой и кристаллами анортита [23].

Авторами [24] исследовались тепломассообменные процессы при обжиге керамических материалов с применением золошлакового материала. Исследования показали, что наибольшее значение коэффициента эффективной температуропроводности керамических материалов с применением золошлакового материала лежит в интервалах температур, где интенсивность физико-химических процессов более значительна. Эти зоны соответствуют наиболее сложным условиям обжига, так как, чем ниже коэффициент температуропроводности, тем медленнее прогревается изделие. Наиболее сложные условия обжига образцов с применением золошлакового материала происходят в интервале 960-1050 °С. В этом интервале температур начинается наиболее интенсивное уплотнение черепка, появление жидкой фазы, анортита, гематита и других минералов [25].

Экспериментально установлено, что для получения высокомарочного кирпича в составы керамических масс целесообразно вводить фосфорный шлак и золошлаковый материал. Муллит повышает прочность керамических изделий, а волластонит способствует снижению усадки. Увеличение температуры обжига с 1000 °С до 1050 °С и до 1100 °С способствует увеличению содержания

стеклофазы в изделиях, что положительно влияет на прочность керамических изделий [26].

В работе [29] исследовались керамические материалы, полученные из угольной золы с добавлением красного шлама от производства алюминия и кремнеземистой пыли. Рентгенофазовый анализ полученных керамических материалов показал, что основными кристаллическими фазами были диопсид ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$) и авгит алюминия ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})$). Микроструктурные наблюдения показали, что объем кристаллизации увеличивается, когда увеличивается продолжительность термической обработки. Керамические образцы, полученные из промышленных отходов, имели повышенные значения плотности и микротвердости. По результатам проведенных работ было установлено, что керамические образцы, изготовленные из отходов, являются перспективными для промышленного использования в строительстве.

В работе [30] изготавливалась керамика с использованием золы. Исследовались четыре вида золы из электрофильтров и один из накопителя с частицами $<0,063$ мм. Консолидация была достигнута прессованием ($P = 133$ МПа) и спеканием (950, 1000, 1050 и 1100 °С и скоростями нагрева 3 и 10 °С/мин). Керамика с оптимальными свойствами (пористость 2,96 +/- 0,5%, прочность на изгиб 47 +/- 2 МПа, прочность на сжатие 170 +/- 5 МПа) была получена при 1100 °С при условии скорости нагрева 10 °С/мин.

В работе [31] описан процесс приготовления строительной керамики с использованием золосодержащего сырья, которое предусматривает механохимическую активацию. Во время активации некоторые из октаэдрически координированных ионов превращаются в тетраэдрически координированные, делая силикатную структуру нестабильной. Конечные продукты обладают повышенными механическими свойствами, обусловленные игольчатым муллитом, полученным из активированной золы. Это исследование дает представление о более эффективном использовании золосодержащего сырья в производстве керамических материалов.

Анализ исследований по использованию золошлаковых отходов позволяют сказать о перспективности их использования в связи с улучшением теплоизолирующих свойств, а в некоторых случаях – увеличением прочностных свойств материала. Однако, характерной чертой зольного сырья в данном случае является непостоянство его химического состава не только в пределах региона, но в пределах предприятия. Таким образом, требуется комплексный подход к анализу использования зольного сырья и влияния содержащихся в ней оксидов на свойства конечного керамического материала.

1.1.2. Строительная керамика с использованием техногенных отходов

Металлургические отходы представляют собой материалы, которые образуются в процессе добычи, переработки и производства металлических материалов. К таким отходам относят шлаки, пыль, шламы, золы и другие.

В последние годы большое внимание уделяется экологически безопасному обращению с побочными продуктами металлургической промышленности и их превращению в вторичное сырье для строительных материалов. Известны работы, в которых реализуют введение в состав керамической шихты металлургических отходов [32–48].

В.А. Куликов в своем исследовании [32] установил, что совместное введение в составы керамических масс металлургического шлака и золошлакового материала повышает марку изделий с М100 до М150

Монтаев С.А. в своих трудах [33] изучил использование отходов промышленности в производстве строительной керамики. Им было предложено добавление в смесь доменного шлака и угля. Экспериментально установлено, что эти добавки позволяют снизить температуру обжига, снижает плотность, а также увеличивают прочностные характеристики при сжатии и изгибе.

В работах [34,35] описан опыт использования флотоотходов при изготовлении керамических материалов. В результате проведенных исследований авторы установили, что использование отходов флотации улучшает эксплуатационные свойства керамических изделий. Исследуемый материал может

быть использован в качестве основного сырья для новых структур керамических материалов различного вида.

Вайсман Я.И. предложил возможность применения терриконики в производстве строительной керамики [36]. Им была установлена зависимость основных свойств строительной керамики от количества и вида использованных отходов. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что терриконики являются эффективными добавками при производстве строительной керамики, снижающими усадку изделий и улучшающими их теплотехнические характеристики.

А. В. Колпаков исследовал влияние аморфного шлака и межсланцевой глины в производстве керамического кирпича [37]. В результате исследования установлено, что использование техногенного сырья при получении керамических изделий позволяет обеспечивать кирпичу высокую морозостойкость (до 100 циклов) и механическую прочность (до 20 МПа) в сравнении с обыкновенным кирпичом (90 циклов морозостойкости и 18 МПа предел прочности при сжатии).

В работе [38] изучен механизм спекания керамических изделий, полученных из красного шлама. Были изучены характеристики спекания и механические свойства, а также процесс образования кристаллов. Результаты исследований показали, что анортит с Na^+ -отверждением играет роль флюса для снижения оптимальной температуры спекания керамики примерно на 50 °С (1080 °С), тогда как гематит, остаточный кварц и образовавшийся пироксен образуют фазу в керамике при высокотемпературном спекании. Образование большего количества пироксена в керамике улучшило прочность на изгиб (115,88 МПа). Медленное охлаждение способствовало осаждению большего количества пироксена и меньшего количества анортита во время спекания.

В статье [39] исследована эффективность красного шлака и смеси порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 и летучей золы в качестве материалов-прекурсоров для создания высокопрочного кирпичного изделия. В целом, несмотря на включение до 81%

красного шлама и летучей золы, прочность достигала 17-34 МПа; этого достаточно, чтобы использовать материал для производства кирпича.

В работе [40] установлена значительная роль отходов шламовых полей в процессе спекания керамической массы, в значительной степени, на стадии формирования кристаллизационных структур. Установлено увеличение прочности керамических стеновых материалов при добавлении в состав шихты отходов в количестве 6,3–12,6 масс.%. Выявлен эффект снижения температуры обжига керамического кирпича, изготовленного из местных суглинков, не менее чем на 100 °С при сохранении показателей эксплуатационных свойств керамики.

А.П. Приходько в своих исследованиях [44] отмечает, что проблема использования техногенных отходов при производстве керамического кирпича является актуальной. Использование шлама и ила в сырьевой смеси при производстве керамического кирпича позволяет повысить физико-механические свойства кирпича, снизить температуру обжига и, соответственно, энергетические затраты на обжиг. Тем не менее, в работе не описаны процессы фазообразования при обжиге представленных композиций.

Таким образом, обратившись к отечественному и зарубежному опыту по использованию шламов и шлаков в производстве керамических материалов и изделий, следует перспективности их вовлечения в сырьевую базу. Их использование позволяет улучшать эксплуатационные свойства керамических изделий.

1.1.3 Строительная керамика с использованием кальцийсодержащих отходов

К кальцийсодержащим отходам относятся высококальциевые золошлаковые отходы, а также материалы, образующиеся, как правило, в результате добычи, дроблении и сортировке горной породы в целях получения готовой продукции. Помимо них к высококальциевым относят отходы нефтяной промышленности в виде буровых шламов. Далее представлены работы [49–66], в которых в качестве вспомогательного материала выступают кальцийсодержащие отходы.

Авторами [49] установлено, что мелкодисперсные карбонатные отходы в керамических массах могут выполнять функцию полевошпатовой составляющей. При введении необожженных отходов они способствуют формированию анортита и диопсидовой фазы. Присутствие стеклобоя в составах масс, способствует ускорению процесса формирования новых кристаллических фаз, которые армируют структуру изделия и повышают его прочностные свойства.

Проведенные А. А. Крутилиным исследования [50] показали, что введение техногенного сырья (шламовых отходов) повышает коэффициент вспучивания глин при производстве материалов пористой структуры, дает возможность более равномерного обжига материала по объему, позволяет увеличить пористость керамического черепка при производстве легких керамических кирпичей, улучшить основные физико-механические свойства изделий из керамики.

Дубинецким В. В. и Гурьевой В. А. были проведены исследования [51] по использованию кальцийсодержащего бурового шлама при производстве керамического кирпича полусухим прессованием. В ходе работ были получены керамические образцы с содержанием шлама бурового 10%. Результатом проведенных лабораторных исследований стало улучшение физико-химических и эксплуатационных характеристик.

А. М. Салахов и Р. Р. Кабиров [52] описали использование промышленных отходов нефтехимического комплекса в технологии строительной керамики. Их эксперименты показали, что при добавлении в керамическую массу отходов нефтедобычи прочность образцов увеличивается, а также снижается огневая усадка.

В исследовании [53] были изучены характеристики керамических материалов с использованием зольных остатков, обогащенных СаО. Кальциевые алюмосиликаты были обнаружены в качестве основной фазы в термически обработанных композициях глины и золы, которые обладает потенциалом для применения в промышленности.

В работе [56] определены особенности структурообразования и свойства керамического кирпича в зависимости от содержания карбонатов кальция и оксидов железа на основе глинистого сырья различного химико-минералогического состава при низкотемпературном обжиге. Установлено, что карбонатные и железные примеси влияют на прочностные свойства конечного изделия. Однако, в работе не описаны процессы взаимодействия компонентов и фазообразования при обжиге.

Помимо того, что введение кальцийсодержащих отходов в состав керамики обеспечивает улучшение физико-механических показателей, он также влияет на цвет получаемых изделий, что придает кирпичу декоративную выразительность. В работе [58] описан способ получения лицевого кирпича из суглинков с высоким содержанием карбонатов и водорастворимых солей. Совместное использование сиенита и известняка в составе суглинка осветляет не только цвет керамического черепка, но и улучшает физико-технические характеристики лицевого кирпича и его архитектурную выразительность. Результаты физико-механических испытаний показывают, что образцы уже при 950 °С имеют улучшенные показатели прочности (22,5–30,1 МПа) и водопоглощения (14,1–13,2).

Авторами [59] исследовано влияние отсевов дробления известковых пород в составах шихты при производстве керамических материалов. В ходе работы установлены особенности формирования фазового состава и образования анортита и волластонита в керамических материалах. Присутствие отсева карбоната кальция в керамических материалах увеличивает их прочностные качества за счет образования анортита.

В работе [60] установлены особенности формирования структуры и свойств керамического кирпича в зависимости от содержания карбонатов кальция и оксидов железа на основе глинистого сырья различного химико-минералогического состава при низкотемпературном обжиге. Выявлено влияние карбонатных и железистых примесей на прочностные свойства.

Авторами [62] уделено внимание исследованию свойств в зависимости от содержания кальций- и железосодержащих компонентов в составе керамических материалов. В работе представлены результаты получения стеновой керамики на основе композиции легкоплавкого глинистого сырья - суглинка и высококальциевого компонента - бурового шлама в количестве 30%. Выявлено, что термические процессы, происходящие в керамическом изделии с различным содержанием CaO и Fe_2O_3 , оказывают влияние на механизм и интенсивность образования кристаллических фаз, структуру и свойства керамического кирпича. При этом снижается температура новообразований в связи с тем, что при диссоциации бурового шлама образуется CaO , принимающий активное участие в кристаллизации анортито- и волластонитоподобных фаз.

В работе [63] исследована возможность получения стеновой керамики методом полусухого прессования из двухкомпонентной шихты на основе низкокачественного легкоплавкого алюмосиликатного глинистого сырья - суглинка с добавкой в количестве 30% техногенного продукта карбонатсодержащего отхода бурения в виде шлама. При обжиге формируется кирпич с улучшенными структурными характеристиками по отношению к базовому заводскому изделию.

В исследовании [66] было подчеркнуто влияние высокого содержания кальция в керамическом материале. Была исследована угольная зола, глины и известняк. Подтверждена их пригодность для производства качественного кирпича (или черепицы). Микроструктура и физические свойства в системе угольная зола-глина-известь были исследованы с содержанием известняка (~15 масс.%). При температуре спекания 1150-1250 °C было обнаружено, что фазы кварца, муллита, анортита и плагиоклаза существуют во всех образцах. Было обнаружено, что образец, спеченный при 1250 °C, имел прочность на сжатие 56,8 МПа, что в два раза выше, чем у контрольного образца.

В некоторых исследованиях представлены результаты по использованию зол с различным содержанием кальция для получения керамических материалов с

улучшенными прочностными характеристиками. Например, в работе [67] исследована зола с высоким содержанием кальция при обжиге строительного кирпича. Образцы кирпича были получены из различных смесей глины и золы путем экструзии и обжига (850, 950, 1050 и 1150 °C). Согласно результатам исследования, механические характеристики не ухудшаются при введении золы в состав керамики, тогда как теплопроводность уменьшается.

Таким образом, установлено, что использование кальцийсодержащих техногенных отходов в составах керамической шихты позволяет добиться улучшения физико-механических характеристик. В некоторых работах отмечается интенсификация рефлексов анортита на рентгенодифракционной картине изготовленных образцов. Этот эффект был достигнут благодаря вводу в шихту сырья, содержащего значительно количество СаО. Однако, в работах не представлены данные по физико-химическим процессам, протекающим при использовании кальцийсодержащих отходов, на комплексные свойства керамических материалов. В таблице 1 представлены результаты использования различного вторичного сырья при получении керамических материалов различного назначения.

Таблица 1.1 – Использование вторичного сырья в производстве керамики и его влияние на свойства получаемых материалов

Техногенное сырье	Строительный материал	Оказываемый эффект	Обнаруженные фазы
Зола от сжигания бытовых осадков	Фасадная керамика	Увеличение прочности до 400 кг/см ² , снижение водопоглощения до 9%	Стеклофаза, анортит
Золошлаковый материал	Керамический кирпич	Снижение усадки, увеличение прочности	Стеклофаза, муллит, волластонит, анортит
Зола ТЭС	Керамический кирпич	Снижение теплопроводности 0,340 Вт/(м·К)	–
Зола ТЭС	Плотнospеченная керамика	Увеличение прочности при сжатии до 170 МПа, снижение пористости до 2,96%	–

Продолжение таблицы 1.1

Доменный шлак	Керамический кирпич	Снижение температуры обжига, увеличение прочностных характеристик	–
Шлак от сжигания угля	Керамический кирпич	Увеличение прочности и морозостойкости до 10%	–
Буровой шлам	Плотнospеченная керамика	Увеличение прочности при изгибе до 115,9 МПа	Анортит, гематит, кварц
Буровой шлам и зола	Керамический кирпич	Увеличение прочности до 34 МПа	–
Осажденный шлак	Керамический кирпич	Увеличение прочности при сжатии до 56,8 МПа	Анортит, корунд
Опилки	Керамический кирпич	Увеличение кристаллической фазы	Анортит, геленит, волластонит
Кальцийсодержащие отходы от минеральных удобрений	Керамический кирпич	Увеличение морозостойкости, улучшение пористой структуры	–
Буровой высококальциевый шлам	Керамический кирпич	Снижение температуры образования кристаллических фаз	Анортит, волластонит
Известняк	Керамический кирпич	Увеличение прочности до 30 МПа и морозостойкости до 38 циклов	–
Неорганические кальцийсодержащие отходы	Керамический кирпич	–	Волластонит, анортит
Зола и высококальциевые глины	Керамический кирпич	Увеличение прочности при сжатии до 568 кг/см ²	Кварц, муллит, анортит, плагиоклаз

На основании проанализированных данных можно сделать вывод о разнообразии имеющихся техногенных отходов и различном влиянии на свойства получаемых материалов и изделий. В основном можно отметить улучшение физико-механических свойств, что сопровождается наличием фазы анортита. Таким образом, требуется изучение синтеза анортитовой фазы в составе шихты и ее влияние на свойства и структуру строительных материалов.

1.2 Синтез анортита в составе строительной керамики

Как было отмечено ранее, значительное влияние на свойства и структуру керамики оказывает наличие анортита в ее фазовом составе, образование которого обеспечивается повышенным количеством СаО в сырьевой шихте [68–82].

Анортит имеет решетку с непрерывным трехмерным каркасом $(\text{SiAl})\text{O}_4$ [83–88]. Большей частью мелкие кристаллы с многочисленными короткоигольчатыми гранями [89]. Агрегаты: сплошные, зернистые, плотные. Происхождение анортита главным образом магматическое. Анортит встречается в метаморфических породах гранулитовой фации и в метаморфизованных карбонатных породах, отмечен в пироксеновых роговиках [90,91]. Наряду с другими плагиоклазами анортит является основной составляющей концентратов, используемых в керамической промышленности [84].

Получению керамики с анортитовой фазой не уделено достаточно внимания. Исследования, направленные на решение задач по получению анортитовой керамики не обеспечивают достаточный объем знаний, необходимый для широкого использования ее в промышленности. В работах [92–101] описан опыт ученых по получению фазы анортита в составе керамических материалов.

В работе [92] исследовано производство пористой анортитовой керамики из смесей остатков бумажной промышленности (ОБП). Образцы с 30-40 масс.% содержанием ОБП, обожженные при 1200-1400 °С, содержали анортит в качестве основной фазы и некоторые второстепенные фазы, такие как муллит или геленит, в зависимости от соотношения кальцита и глины. Образование анортита для всех типов глины было довольно успешным в образцах с 30-40 масс.% ОБП, обожженных при 1300 °С. Фаза геленита встречалась в основном при более низких температурах и в образцах, содержащих большее количество кальция (50 масс.% ОБО). Прочность на сжатие прессованных и обожженных образцов, состоящих в основном из анортита, составляла от 8 до 43 МПа. Тем не менее, работе не описаны процессы фазообразования при обжиге анортитовой керамики.

В работе [93] приводятся результаты исследований по влиянию добавок на процессы фазообразования и свойства керамического кирпича, полученного на основе легкоплавких глиен с добавками отходов машиностроительных предприятий. Установлено влияние режима обжига на формирование кристаллических фаз анортита, α -кварца и кристобалита на свойства образцов.

Введение добавок позволяет снизить температуру обжига керамического материала и улучшить эксплуатационные характеристики. Тем не менее, в данных работах не представлены механизмы фазообразования керамики.

Легкие анортитовые кирпичи изготавливали путем обжига глины с различным содержанием извести [94]. Увеличение содержания извести снизило усадку при обжиге с 12% до 2% при добавлении 40 масс.%. Насыпная плотность и кажущаяся пористость составляли от 0,77 до 0,96 г/см³ и от 45 до 56% соответственно. Водопоглощение составляло от 46 до 73%, а прочность на сжатие от 0,2 до 1,2 МПа. Полученный в работе материал не является конструкционным, а показатель водопоглощения не соответствует нормативным документам.

Авторами [95] исследовалось влияние исходного сырья и условий обжига на образование фазы анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Четыре источника CaO (Ca(OH)_2 , CaCO_3 , мраморная пудра и гипс) использовались для производства анортита. Спекание образцов проводилось при различных температурах (1000-1300 °C). Во всех образцах до образования анортитовой фазы при низких температурах (<1200 °C) наблюдалось образование слоистой алюмосиликатной фазы и фазы геленита. Все образцы показали одинаковое поведение при кристаллизации при 1200 °C. На характеристику уплотнения и прочность образцов на изгиб влияла природа исходного сырья. Максимальная плотность (аналогичная 80%) была достигнута в образце, который был приготовлен из Ca(OH)_2 .

В работах [96–99] описан опыт по получения анортитсодержащей строительной керамики на основе сырьевых компонентов: глины и шламовых отходов металлургического производства. В результате исследований было установлено, что структурообразование анортитовой фазы в составе керамических образцов формируются при массовом содержании шламовых отходов металлургического производства от 10 до 50 %. При этом наблюдается увеличение прочностных показателей керамических образцов, которое происходит за счет содержания кристаллов призматической и игольчатой формы анортита, равномерно распределенных по керамическому образцу.

Таким образом, образование анортита в фазовом составе керамических материалов и изделий путем ввода различного сырья и добавок позволяет улучшать свойства изготавливаемого материала. Следует отметить, что для получения анортитовой керамики важным параметром является определенное соотношение оксидных компонентов в соответствии с диаграммой состояния системы, включающей $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Анортит в составе керамики обеспечивает прочные структурные соединения за счет формы и расположения образующихся кристаллов. Из чего следует, что тема исследования возможности изготовления керамики с анортитовой фазой является актуальной и перспективной.

1.3 Постановка цели и задачи работы

В соответствии с данными, которые свидетельствуют о том, что анортит, содержащийся в керамике, существенно влияет на ее физико-механические характеристики: увеличивает прочностные показатели, плотность изделий и снижает их водопоглощение при введении в состав керамической шихты кальцийсодержащих техногенных отходов, настоящая работа направлена на разработку составов и технологии получения строительной керамики с анортитовой фазой. Так как синтез анортита достигается за счет соблюдения соотношения CaO , Al_2O_3 и SiO_2 в компонентных шихтах и обеспечения необходимой температуры обжига, в качестве перспективного вида сырья предлагается использовать отходы металлургических промышленности. Такие отходы отличаются значительным содержанием оксида кальция, оксида железа и углерода в металлургических отходах.

Цель работы: разработка составов и технологии получения строительной керамики с анортитовой фазой на основе легкоплавких глини и кальцийсодержащего техногенного сырья.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- исследование технологических свойств сырьевых материалов и возможности их применения в составе шихты для получения строительной керамики с анортитовой фазой;
- исследование физико-химических процессов и структурных превращений при обжиге сырьевых материалов;
- разработка составов и исследование физико-химических процессов при обжиге многокомпонентных смесей, состоящих из глины и кальцийсодержащих металлургических отходов;
- разработка технологии получения строительной анортитсодержащей керамики, исследование физико-механических характеристик лабораторных образцов и практическая реализация научных результатов.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

Для получения анортитовой керамики необходимым условием является наличие комплексных соединений, в состав которых входят кальцийсодержащие, глиноземсодержащих и кварцсодержащие оксиды в определенных соотношениях. Керамика, в составе которой присутствует анортит, обладает улучшенными эксплуатационными качествами, в связи с этим предлагается ее использование в керамической промышленности. Однако, в производстве строительной керамики использование чистых оксидов не представляется возможным в связи с их стоимостью и ограниченностью объемов. В связи с этим возникает необходимость использования доступного сырья, в частности природного и техногенного.

2.1 Характеристика исходных материалов

В качестве природного материала, в работе были использованы глины Верхового и Мазуровского месторождения. В настоящее время важным критерием выбора сырьевой базы является геоположение источника сырья, так как стоимость сырья в значительной степени составляют транспортные расходы. Поэтому важно использовать отечественное, территориально доступное сырье.

Глинистые материалы, используемые при изготовлении керамических изделий, в зависимости от преобладания тех или иных минералов классифицируются по минералогическому составу на каолинитовые, гидрослюдистые, монтмориллонитовые, гидрослюдисто-каолинитовые, монтмориллонито-каолинитовые, монтмориллонито-гидрослюдистые и полиминеральные. Наряду с минералогическим составом существуют и другие технологические характеристики. Эти характеристики непосредственно влияют на свойства получаемой продукции.

2.1.1 Характеристика глинистого сырья

Основным сырьевым компонентом при изготовлении керамических масс является глина. Анализ накопленного массива данных по исследованию минералогического состава глинистого сырья показывает, что глины являются полиминеральными породами. Таковы, например, каолинито-гидрослюдистые, монтмориллонито-гидрослюдистые и др.

В связи с тем, что строительная керамика изготавливается на основе местного сырья, а в работе планируется внедрение результата проведенных исследований, необходимо также рассмотреть возможность использования альтернативного вида природного глинистого сырья. В качестве основного материала в керамической шихте использовалась глина Верхового месторождения Томской области. В качестве используемого при внедрении глинистого сырья будет использоваться глина Мазуровского месторождения Кемеровской области. Классификация глинистого сырья проводилась согласно нормативным документам [102]. Химический состав глин [103] представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав глинистого сырья

Наименование сырья	Химический состав, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	ппп
Глина Верхового м-я	64,05	12,10	4,53	3,08	2,97	0,70	0,75	0,93	10,89
Глина Верхового м-я*	71,88	13,58	5,08	3,46	3,33	0,79	0,84	1,04	-
Глина Мазуровского м-я	62,47	14,80	6,61	2,95	3,23	2,59	0,66	0,62	6,07
Глина Мазуровского м-я*	66,51	15,76	7,04	3,14	3,44	2,76	0,70	0,66	—

* – химический состав на прокаленное вещество

Исходя из представленных данных, следует, что содержание оксида алюминия и титана в количестве 12,1 и 0,75 % в глине Верхового месторождения характеризует её, как кислую ($Al_2O_3 + TiO_2 < 14\%$), Мазуровского месторождения – 14,8 и 2,59 % соответственно, что она является полукислой ($Al_2O_3 + TiO_2 = 14–28\%$) [102]. Содержащиеся в глинах оксиды кальция и магния находятся в

качестве карбонатных соединений. По содержанию красящих оксидов (Fe_2O_3 – 4,53, TiO_2 – 0,75) глина Верхового м-я относится к группе с высоким содержанием красящих оксидов (суммарное содержание красящих оксидов $> 5 \%$), Мазуровская глина – с высоким содержанием оксидов (6,61 и 0,66 % соответственно) [104]. Так как глины имеют довольно близкие численные параметры, дальнейшее исследование будет проводится на глине Верхового месторождения, как на доступном сырьевом материале Томской обл., а промышленные испытания будут реализованы с применением глины Мазуровского месторождения.

Важное значение для процессов спекания глин имеет их минералогический состав. Минералогический состав сырья оказывает большое влияние как на технологию производства, так и на эксплуатационные свойства керамических изделий. В данном случае минералогический состав глины, представленный в таблице 2.2, оценивался по химическому составу [105].

Таблица 2.2 – Минералогический состав глины Верхового месторождения

Содержание минералов, масс.%							
Каолинит	Кальцит	Магнезит	Гематит	Гидрослюда	Альбит	Анатаз	Кварц
21,26	5,45	6,15	3,55	6,13	7,79	0,74	48,94

Из таблицы 2.2 следует, что основным минералом глины Верхового месторождения является каолинит и кварц. В соответствии с чем можно предварительно судить о том, что глина обладает низкими пластичностью и связующей способностью.

Гранулометрический состав глинистого сырья позволяет по соотношению между содержанием песчаных, пылеватых и глинистых частиц определить разновидность глин (глины, суглинки или лессы). Глина представляет собой дисперсную породу, состоящую из частиц пластинчатых минералов, в виде фракции от 5 до 0,001 мм и сопутствующих примесей иных минералов в виде крупных включений карбонатов (кальцитов, доломитов), песка и др [106].

Содержание крупных включений представлено в таблице 2.3; гранулометрический состав тонкой фракции глины – в таблице 2.4.

Таблица 2.3 – Содержание крупных включений в глине

Наименование сырья	Частные остатки на ситах, % частиц размером в мм			
	5,0	2,0-5,0	1,0-2,0	0,5-1,0
Глина Верхового м-я	0,00	0,00	0,15	0,11

Таблица 2.4 – Гранулометрический состав глины (тонкая фракция)

Наименование сырья	Содержание фракции, % частиц размером в мм					
	0,5-0,25	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001
Глина Верхового м-я	2,89	6,75	49,84	7,78	9,3	23,44

По содержанию фракции менее 0,001 мм – 23,44 % и фракции менее 0,01 мм составляет 40,52 % исследуемое сырье относится к группе низкодисперсного (фр. <0,001 мм – ≥ 15 –40%; фр. <0,01 мм – ≥ 30 –60%). По количеству крупнозернистых включений (0,26 %) глина Верхового месторождения относится к сырью с низким содержанием включений (< 1 %) [102].

2.1.2 Характеристика техногенного сырья

Производственные отходы являются следствием несовершенных технологических процессов, в большей части неудовлетворительно организованного производства. К ним относят отходы, образующиеся при механической и физико-химической переработке сырья и материалов; отходы, улавливаемые при очистке отходящих технологических газов и сточных вод.

При изучении состава, структуры и свойств готовых материалов необходимо иметь представление не только обо всех процессах производства, но и о сырьевых материалах, используемых в этих процессах.

В данном случае к использованию предлагаются отходы металлургических производств. Это обусловлено областью производства, в которых происходит их образование, их химическим и гранулометрическим составом. Металлургические отходы в процессе обогащения руды и плавки металлов сохраняют в себе

некоторые оксиды, позволяющие использовать их в различных сферах производства. Исследуемые в работе металлургические отходы представлены в виде шлама газоочистки конверторного производства (ШГК), шлака доменным (ШД), шлама газоочистки доменного производства (ШГД). Химические составы этих техногенных отходов представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Химический состав техногенных сырьевых материалов

Металлургический отход	Содержание оксидов, масс. %							
	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	ппп
Шлам газоочистки конверторного производства (ШГК)	21,36	16,78	9,74	14,33	3,45	9,82	14,63	9,89
ШГК*	–	24,41	14,17	20,84	21,28	14,28	21,28	–
Шлак доменный (ШД)	6,32	73,86	3,84	3,49	3,45	1,32	2,76	4,96
ШД*	–	83,25	4,33	3,93	3,111	1,49	3,89	–
Шлам газоочистки доменного производства (ШГД)	30,45	34,54	14,05	6,29	2,02	5,42	1,05	6,18
ШГД*	–	54,51	22,17	9,93	1,657	8,55	3,19	–

* – химический состав на прокаленное вещество

Из представленной таблицы следует, что химический состав отходов имеет довольно разнообразный набор оксидов, что свидетельствует о необходимости проведения исследований для получения экспериментальных данных по применимости данных отходов при получении керамического кирпича с анортитовой фазой. Основопологающим отличием, в соответствии с целью работы, является их различное содержание оксида кальция от 3,93 до 20,84 масс. % на прокаленное вещество.

Минералогический состав техногенных отходов оценивался по его химическому составу и представлен в таблице 2.6.

Как следует из таблицы 2.6, шлам газоочистки конверторного производства представлен минералами: волластонитом, углеродом, кальцитом, герцинитом, магнезиоферритом, геленитом и вюститом. Что характеризует этот материал как полиминеральный, и при его обжиге будет протекать широкий спектр реакций. Шлак доменный же наоборот, преимущественно представлен свободным кварцем

с примесями углерода и герцинита. Шлам газоочистки доменного производства представлен такими минералами как кварц, углерод, гибонит, и незначительным количеством кальцита, герцинита и вюстита.

Таблица 2.6 – Минералогический состав техногенных сырьевых материалов

Металлургический отход	Содержание минералов, масс. %								
	Кварц	Волластонит	Углерод	Кальцит	Герцинит	Вюстит	Магнезиоферрит	Геленит	Гибонит
Шлам газоочистки конверторного производства	7,76	15,41	20,59	13,28	12,34	5,01	17,78	7,74	-
Шлак доменный	78,61	3,95	6,90	3,4	7,15	-	-	-	-
Шлам газоочистки доменного производства	35,97	-	32,25	6,66	3,21	4,49	-	5,07	12,35

Подготовку материалов к исследованиям осуществляли следующим образом: отобранные пробы высушивались при температуре 100 °С. Из высушенных проб методом квартования отбирались аналитические лабораторные пробы непосредственно на каждое испытание. Результаты исследования гранулометрического состава техногенного сырья представлены в таблицы 2.7.

Таблица 2.7 – Гранулометрический состав техногенного сырья

Вид техногенного сырья	Содержание фракции, % частиц размером в мм					
	> 2,5	> 1,25	> 0,63	> 0,315	> 0,16	< 0,16
Шлам газоочистки конвертерный	0,42	0,13	0,41	2,45	24,55	72,15
Шлак доменный	50,33	13,07	9,37	4,83	7,67	14,76
Шлам газоочистки доменный	16,01	25,75	46,25	9,24	1,45	1,34

Техногенные отходы визуально представляют собой частично скоагулированную массу и представлены на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Техногенные отходы в исходном виде

а) – шлам газоочистки конверторный, б) – шлак доменный, в) – шлам газоочистки доменный.

Из таблицы 2.7. и рисунка 2.1 видно, что отход ШГК представляет собой пылевидную тонкодисперсную массу (до 90%) с небольшим количеством более крупных включений. Отходы ШД и ШГД являются наиболее крупнодисперсными массами, что по гранулометрическому составу более близко к песку строительному.

Техногенные отходы по модулю крупности (МК) соотносятся следующим образом: ШГК ($МК = 0,33$) относится к тонким пескам, а ШД ($МК = 3,49$) и ШГД ($МК = 3,42$) – к крупным пескам [107].

Таким образом, техногенные отходы металлургического производства на основании представленных данных могут быть рекомендованы для использования в составе керамической шихты для производства строительной керамики с анортитовой фазой.

2.2 Методы исследования и методология работы

При решении основной задачи работы – разработке технологии получения анортитовой строительной керамики на основе глинистого и непластичного сырья применяли методы:

- лабораторный эксперимент, используемый при разработке оптимальных составов компонентных смесей и технологических режимов анортитсодержащих керамических образцов;

- современные методы исследования структуры и фазового состава сырьевых материалов и обожженных изделий;
- анализ результатов исследования физико-химических процессов формирования кристаллических фаз, структуры и свойств керамики;

2.2.1 Физико-механические методы исследования

Физико-механические методы исследования использовались при определении технологических свойства сырьевых компонентов, их композиций, и физико-механических характеристик продуктов их обжига.

Гранулометрический состав глинистого сырья определялся по методу Б.И. Рутковского [108]. Количественное определение крупнозернистых включений в глинах проводилось в соответствии с требованиями [109] мокрым способом с применением сита размером ячейки 0,5 мм.

Основными технологическими свойствами глинистого сырья являются: пластичность и чувствительность к сушке. Пластичность проявляется в глине после замешивания ее с водой. При этом образуется вязкое тесто, которому можно придать любую устойчивую форму. Чувствительность глины к сушке характеризует их трещиностойкость в этом процессе. В глинах с большой чувствительностью трещины возникают при малых скоростях сушки и, наоборот, в глинах с малой чувствительностью трещины возникают при больших скоростях сушки. Пластичность глинистого сырья определялась в соответствии с [110]. Чувствительность глин к сушке – по методу З.А. Носовой [107]. Исследуемое сырье классифицировалось в соответствии с [102].

Влияние температуры обжига на спекание и физико-механические свойства оценивали путем обжига испытуемых образцов с последующим определением их водопоглощения, плотности и прочности [111]. С этой целью, образцы обжигались в лабораторной муфельной печи при температурах 950–1050 °С.

После определения оптимальных технологических режимом был осуществлен подбор соотношения сырьевых компонентов с оценкой их физико-механических свойств.

Физико-механические свойства обожженных изделий исследованы по [112] и [113]. Испытания проводились на образцах размером $120 \times 60 \times 30 \pm 5$ мм.

Определение прогнозируемой марочной прочности проводили в соответствии с [114].

2.2.2 Физико-химические методы исследования

Для исследования материалов был применен комплекс физико-химических методов исследования, включающий дериватографический, рентгенофазовый и микроструктурный анализы, в совокупности с традиционным химическим анализом. Весь комплекс анализов выполнялся на современном оборудовании в лабораториях Томского государственного архитектурно-строительного университет, а также в центрах коллективного пользования университетов НИ ТГУ и НИ ТПУ г. Томска.

Качественный фазовый состав определялся на основе рентгенофазового и дериватографического анализов. Применение рентгенофазового анализа в диссертационной работе позволяет идентифицировать различные фазы в их смеси на основе анализа дифракционной картины, получаемой при исследовании образца. Рентгенофазовый анализ исходного сырья и готовых керамических изделий проводился на установке Shimadzu XRD 6000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Режим съемки рентгенограмм: $U = 35$ кВ, $I = 25$ мА, скорость вращения счетчика 2 град/мин. Расшифровка рентгенограмм проводилась с использованием ПО Crystal Impact Match! для расшифровки дифрактограмм, рентгенометрической картотеке ASTM и другим справочным данным [115].

Термографический метод служит для исследования химических реакций и физических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях, или в случае многокомпонентных систем между отдельными соединениями. Синхронный термический анализ позволяет проводить термогравиметрические и калориметрические измерения на одном приборе. Исследования выполнялись на приборе SDT Q600, который представляет собой совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор. В данной работе термический анализ

проводился при нагревании исследуемого вещества с постоянной скоростью подъема температуры 20 град/мин, интервал температур составлял 15–1200 °С. Результаты выражались в виде непрерывной кривой, на которой зарегистрированы термические реакции, протекающие при соответствующих температурах [116,117].

Микроскопические исследования структуры керамических образцов выполнялись при использовании системой с электронным и фокусированным ионным пучками Quanta 200 3D. Система совмещает в себе сканирующий электронный микроскоп с термоэмиссионным катодом, сфокусированный ионный пучок, позволяющий прецизионно наносить и удалять материалы, а также системы энергодисперсионного микроанализа (EDS) и анализа структуры и текстуры кристаллических материалов (EBSD). Режим съёмки: $U = 30$ кВ, с разрешающей способностью 10 нм. По данным, полученным с помощью микроскопического анализа, можно судить о структуре материала и некоторых его свойствах, что в свою очередь позволяет предпринимать необходимые технологические приемы для улучшения свойств конечного продукта.

2.3 Методология работы

Методология работы основана на рабочей гипотезе, заключающейся в том, что в состав строительной керамики в качестве сырьевого компонента шихты вводится кальцийсодержащее вторичное сырье, обеспечивающее синтез анортита при обжиге.

Исходя из рабочей гипотезы для обеспечения условий синтеза анортита были выполнены следующие этапы:

- исследование технологических свойств сырьевых материалов и возможности их использования при производстве строительной керамики с анортитовой фазой;
- исследование физико-химических процессов, протекающих при обжиге глины и кальцийсодержащих металлургических отходов;

- разработка компонентных составов шихты и технологии получения строительной керамики с анортитовой фазой;
- исследование процессов, протекающих при обжиге композиций различных составов и свойств полученных керамических материалов.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии со структурно-методологической схемой, представлена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Структурно-методологическая схема работы.

Исследования основных видов природного и техногенного сырья для производства керамики с анортитовой фазой проводились на предмет установления технологических характеристик и физико-химических свойств в соответствии с нормативными документами для каждого вида сырьевых материалов.

Для того чтобы перейти к производству изделий с анортитовой фазой, необходимо провести анализ физико-химических свойств, с целью установления процессов, происходящих при обжиге техногенного сырья отдельно друг от друга и в композиции с глиной.

Проведение работы согласно структурно-методологической схеме позволит получить комплексные данные о процессах, протекающих при получении строительной керамики с анортитовой фазой с использованием глины и непластичного сырья.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ АНОРТИТА ПРИ ОБЖИГЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ГЛИНЫ, КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Для получения строительных керамических изделий, содержащих анортитовую фазу необходимо провести исследование процессов фазообразования при обжиге используемых сырьевых материалов: природного – глины Верхового месторождения Томской обл., и техногенных сырьевых материалов в виде шлака доменного (ШД), шлама газоочистки доменного производства (ШГД), шлама газоочистки конвертерного производства (ШГК).

Процессы образования анортитовой фазы зависят от химического и минералогического состава используемых сырьевых компонентов [118–122]. Химический состав сырья позволяет судить о его технологических свойствах и производить необходимые расчеты для изготовления необходимого вида изделий и материалов. Минералогический состав глин определяет формовочную способность, поведение при сушке, обжиге и других технологических операциях [22].

3.1. Процессы фазообразования при обжиге глины Верхового месторождения.

Данные, представленные в главе 2, показали, что глина Верхового месторождения является легкоплавкой (таблица 2.1), с высоким содержанием красящих оксидов (таблица 2.1). По содержанию глинистой фракции глина относится к группе низкодисперсного сырья (таблицы 2.3, 2.4) [123].

Согласно классификации глин в зависимости от их химического состава по А.И. Августинику [124] (рисунок 3.1) отношение глинозема к кремнезему составляет 0,19, а сумма молей плавней составляет 0,157. Что позволяет сказать о том, что используемую в работе глину можно отнести к кирпичным и черепичным глинам.

На тройной диаграмме гранулометрического состава В.В. Охотина сырье расположено на границе областей пылеватых глин и суглинков (рисунок 3.2)

[125]. Следовательно, данное сырье можно использовать при производстве строительного керамического кирпича.

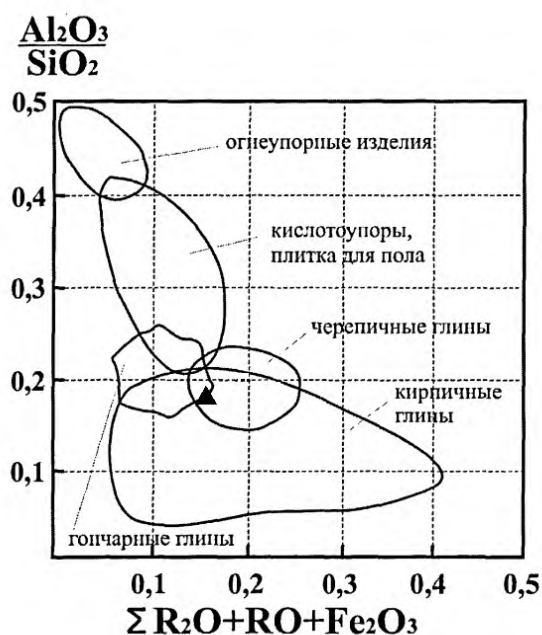


Рисунок 3.1 – Назначение глин в зависимости от их химического состава:

▲ – глина

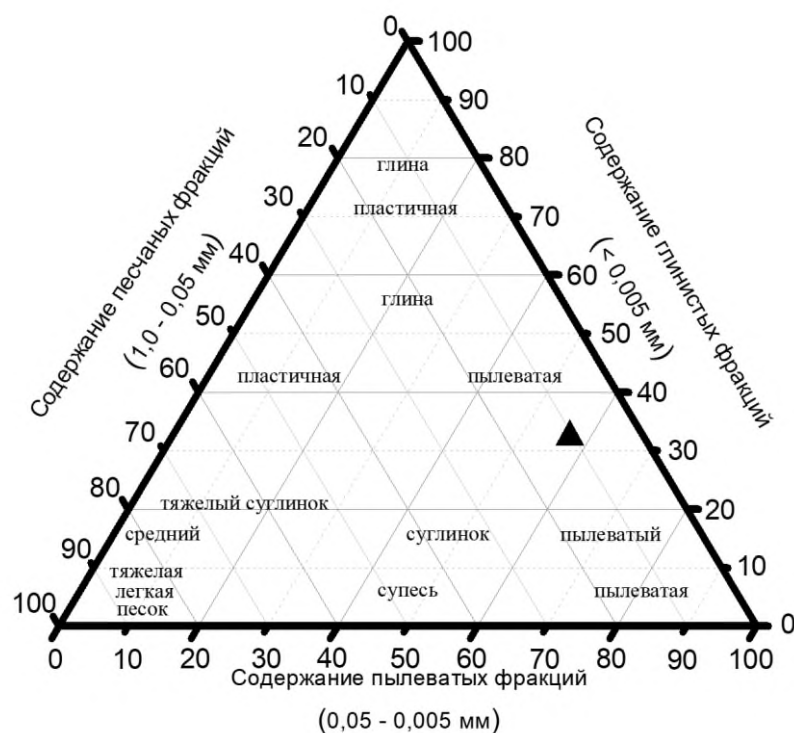


Рисунок 3.2 – Расположение глинистых пород на диаграмме Охотина в зависимости от гранулометрического состава: ▲ – глина

Диаграммы Охотина и Августиника, показали, что глина Верхового месторождения является пылеватой и пригодной для использования в области кирпичных и черепичных изделий.

Технологические свойства глин (таблица 3.1) – пластичность и чувствительность к сушке – характеризуют материал на разных стадиях его обработки в процессе изготовления из него изделий. Эти свойства обуславливаются процессами, происходящими в материале при затворении его водой, формовании, сушке и обжиге.

Таблица 3.1 – Технологические свойства глины

Наименование сырья	Число пластичности	Коэффициент чувствительности к сушке	Воздушная усадка, % *	Огневая усадка при T=950, % *	Водопоглощение, % *	Средняя плотность, кг/м ³ *
Глина Верхового м-я Томской обл.	10,9	1,9	6,1	3,2	14,1	1900

* – свойства для сформованного образца

Пластичность глин зависит от зернового и минералогического составов, а также от засоренности глин кварцевыми и карбонатными включениями [126]. Число пластичности глины составляет 10,9 (7-15), что характеризует ее как умереннопластичную [102] с средней чувствительностью к сушке с коэффициентом чувствительности 1,9 (1–2) [123].

В соответствии с диаграммами Охотина и Августиника глина классифицируется как пылеватая и может быть использована для производства черепицы и кирпича.

3.1.1 Анализ влияния температуры на физические свойства продукта обжига глины Верхового месторождения

Температура является одним из главных технологических параметров при обжиге глины. Величина температуры обжига определяет как фазовый, так и

микроструктурный состав изготавливаемого материала, что в свою очередь непосредственно влияет и на физико-механические показатели этих изделий [127,128].

Исследование влияния температуры обжига на физико-механические свойства керамических лабораторных образцов, полученных на основе глины Верхового месторождения, представлено на рисунке 3.3:

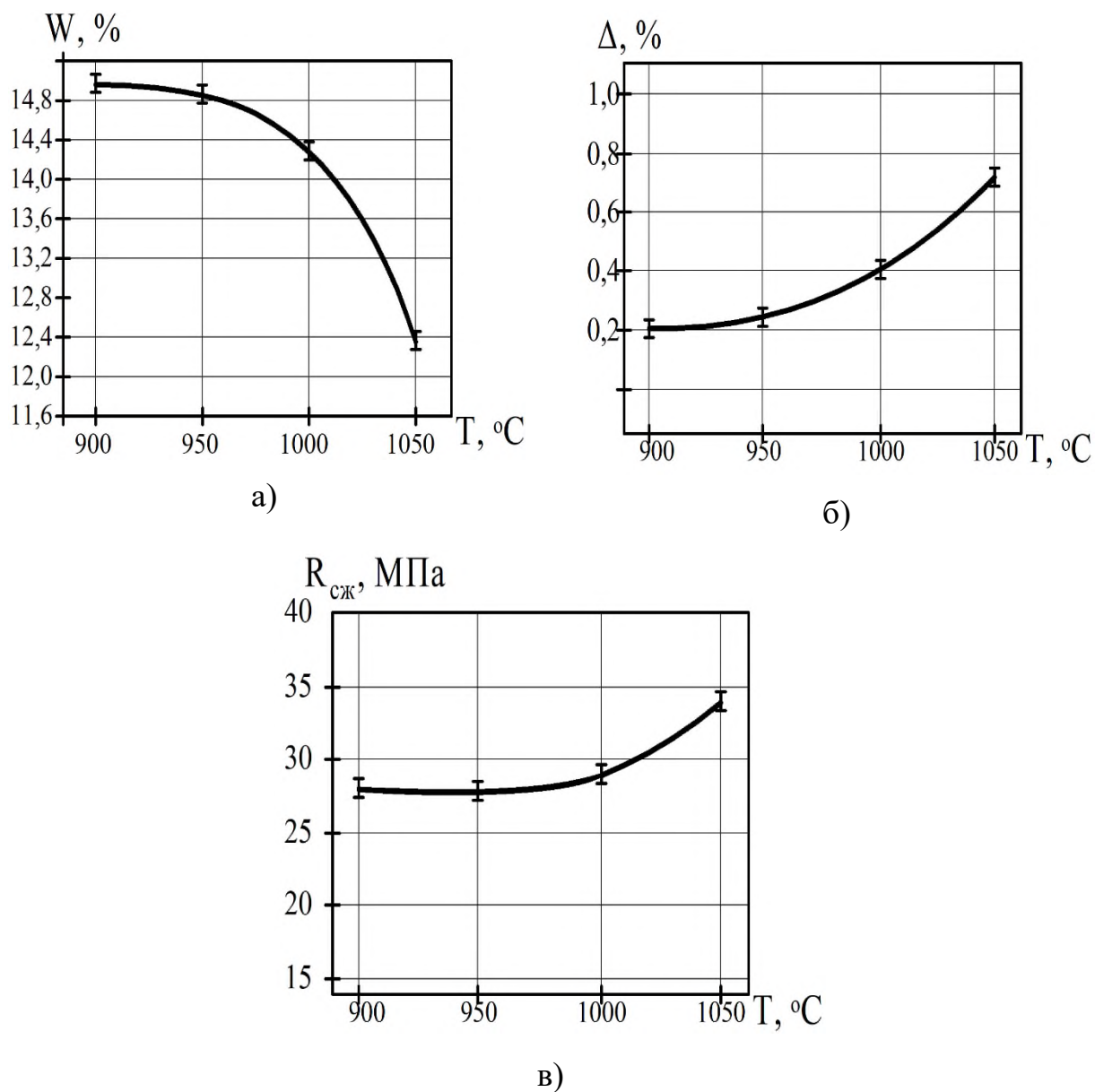


Рисунок 3.3 – Изменение характеристик керамического образца на основе глины Верхового месторождения после обжига при температурах 900–1050 °С:

а) – водопоглощения; б) – усадки; в) – прочности при сжатии.

Из представленных зависимостей (рисунок 3.3) следует, что водопоглощение образцов с повышением температуры обжига снижается с 14,9 при 900 °С до 12,3 % при 1050 °С это связано с уменьшением количества сообщающихся пор в связи с образованием большего количества первичного расплава. Такая величина водопоглощения (14,9 %) является допустимой для рядового кирпича при использовании в качестве конструкционного материала. При этом усадка образцов с увеличением температуры обжига увеличивается с 0,2 % при 900 °С до 0,7 % при 1050 °С. Это связано с тем, что с увеличением температуры сила поверхностного натяжения стягивает межпоровые перегородки. Прочность при сжатии у исследуемых образцов зависит от температуры обжига, и увеличивается с повышением температуры с 28 до 34 Мпа. Это связано с тем, что повышение температуры обжига интенсифицирует образование жидкой фазы из продуктов разложения глинистых минералов, которая, обволакивая более тугоплавкие частицы, создает прочный каркас [23,129].

Таким образом, проведенный анализ физико-механических характеристик глины Верхового месторождения показал, что температура обжига 900 °С является достаточной для получения керамики, соответствующей нормативным документам. Однако, как показали исследования физико-механических свойств керамических образцов (рисунок 3.3) для обеспечения максимальных показателей необходимо увеличить температуру обжига до 1050 °С. Поэтому предпочтительной для обжига керамического кирпича на основе глины Верхового месторождения является температура 1050 °С. Представленные на рисунок 3.3 показатели являются допустимыми для получения конструкционных материалов и не противоречат требованиям нормативных документов, распространяющихся на керамический кирпич [114].

Полученные результаты по исследованию физико-механических свойств глины Верхового месторождения Томской обл., ее химическому и гранулометрическому составам позволяют оценить пригодность глины для производства керамических строительных материалов. Пластичность глины

позволяет использовать ее при получении обжиговых керамических изделий. Но для получения качественной продукции с наличием в составе фазы анортита требуется корректировка состава путем ввода дополнительного кальцийсодержащего компонента. В данной работе предлагается к использованию вторичное техногенное сырье металлургического производства, отличающееся химическим составом, а именно, различным содержанием оксидов CaO , Al_2O_3 и SiO_2 .

3.1.2 Физико-химический анализ процессов, происходящих при обжиге глины Верхового месторождения

Для того, чтобы предсказать поведение сырьевых компонентов при их термической обработке необходимо провести комплексный физико-химический анализ. Дифференциально-термический анализ, включающий ДСК и ТГ, позволяет определить эндотермические и экзотермические превращения при обжиге сырья. Термический анализ глины Верхового месторождения представлен на рисунок 3.4.

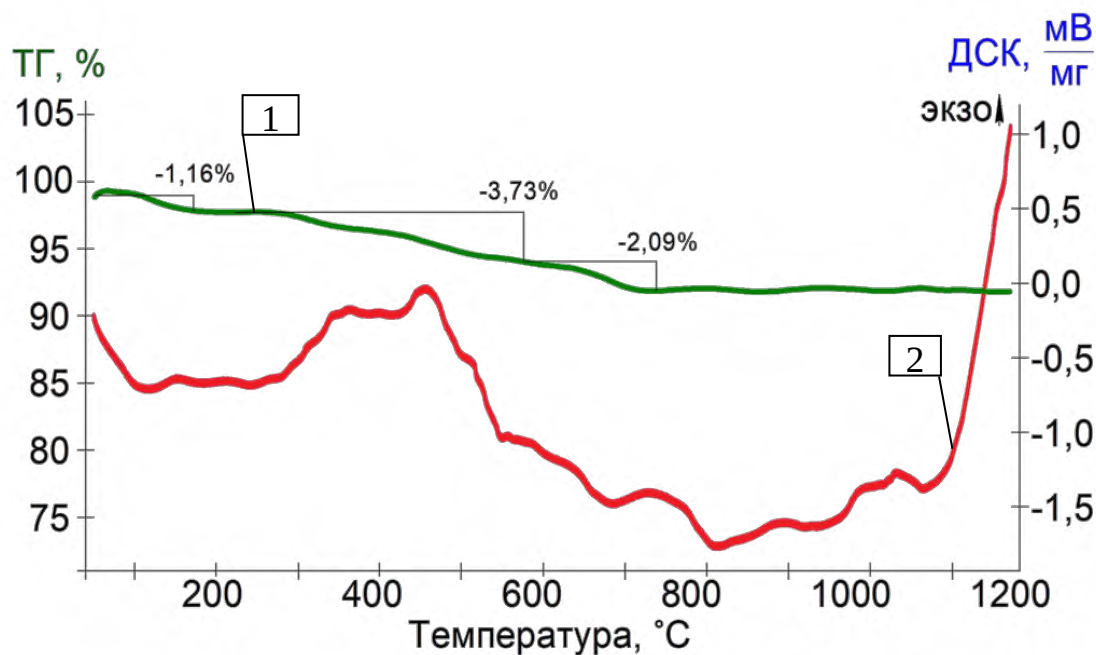


Рисунок 3.4 – Кривые термического анализа глины Верхового месторождения:

1 – термогравиметрия, 2 – калориметрия

ДТА глины Верхового месторождения показал, что при нагреве происходят следующие процессы: при температуре 100–130 °С наблюдается эндоэффект, характерный для удаления свободной воды; экзоэффект, наблюдаемый при температуре 290–560 °С характерен для выгорания органических включений и сопровождается потерей массы на 3,73 масс.%. Далее при повышении температуры до 580 °С наблюдается дегидратация глинистых минералов каолинита и гидрослюда; в промежутке 640–750 °С наблюдается потеря массы в 2,09 %, этот эффект обусловлен реакциями разложения каолинита и гидрослюда; при температуре 810–850 °С наблюдается декарбонизация кальцита; при температуре 910 и 1050 °С наблюдается экзоэффект, который обусловлен перекристаллизацией продуктов их разложения, синтезом анортита и образованием кристаллической фазы кварца [107,117].

Список процессов, протекающих при нагреве исследуемой глины, представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Процессы, происходящие при нагреве глины Верхового месторождения

Вид термоэффекта	Температурный диапазон, °С	Процессы
Эндо	100–130	Удаление свободной воды
Экзо	290–560	Выгорание органических включений
Эндо	640–750	Разложение каолинита и гидрослюда
Экзо	810–850	Процессы декарбонизации
Экзо	1040–1050	Синтез фаз

В результате рассмотрения термографического анализа установлено, что в процессе нагрева глина претерпевает дегидратацию, разложение глинистых минералов и формирование новых фаз при температурах выше 1040 °С.

С целью подтверждения представленных в ДТА данных и углубления знаний по процессам фазообразования в глинистом сырье был проведен рентгенофазовый анализ глины до и после обжига. Результаты проведенных анализов представлены на рисунок 3.5.

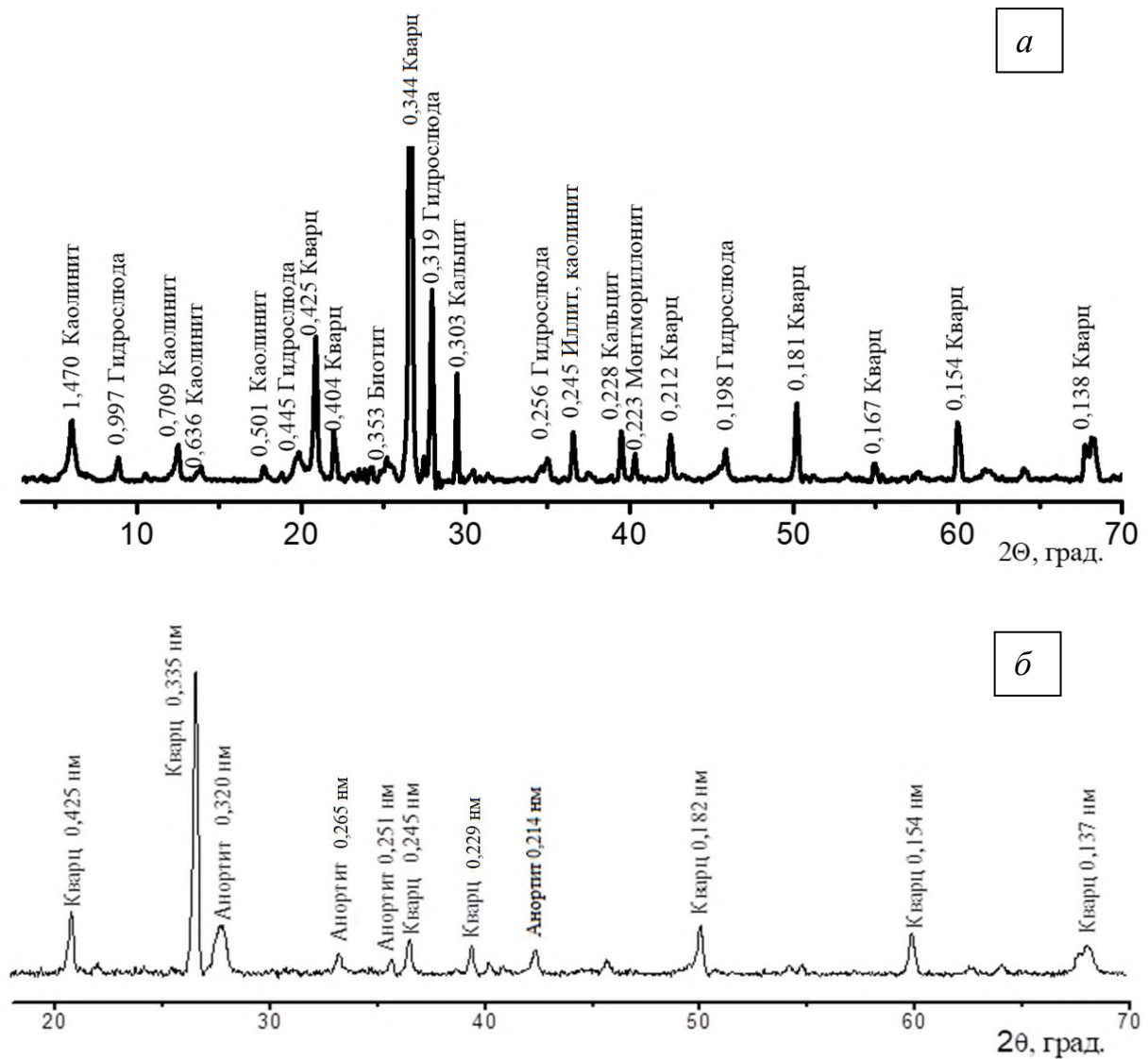


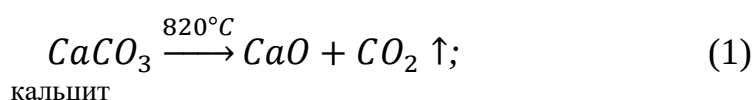
Рисунок 3.5 – Рентгеновские дифрактограммы глины Верхового месторождения:
а – до обжига; *б* – после обжига при 1050 °С.

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рисунок 3.5) показал, что глина Верхового месторождения до обжига представлена в основном фазами кварца с межплоскостными расстояниями $d = 0,425; 0,334; 0,181; 0,167; 0,154; 0,138$ нм, каолинитом $d = 1,470; 0,709; 0,636; 0,501; 0,245$ нм, гидрослюдой в виде иллита $d = 0,997; 0,445; 0,319; 0,256; 0,245; 0,198$ нм, биотита $d = 0,353$ нм, и монтмориλλονитом $d = 0,223$ нм. Карбонатные включения представлены кальцитом с межплоскостными расстояниями $d = 0,303$ нм и $d = 0,228$ нм.

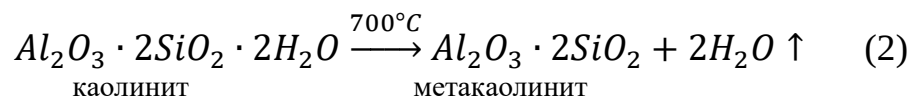
Обожженная при 1050 °С глина представлена следующими фазами: кварц ($d = 0,425; 0,335; 0,245; 0,229; 0,182; 0,154; 0,137$ нм), анортит ($d = 0,320, 0,265; 0,251, 0,214$ нм). Однако, рефлексы анортита в продукте при обжиге имеют малую интенсивность.

В процессе нагрева глины Верхового месторождения происходит образование анортита. Согласно данным химического, минералогического, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов предположительно реакция синтеза анортита происходит следующим образом:

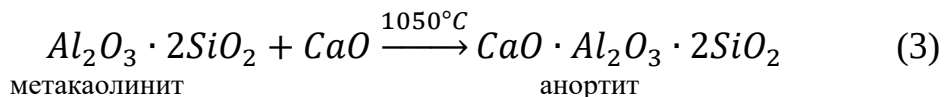
Происходит разложение кальцита (1):



Образование метакеолинита при обезвоживании каолинита (2):



И дальнейшее образование анортита (3):



Таким образом, данные проведенного дифференциально-термического и рентгенофазового анализов согласуются, и в качестве основных фаз после обжига глины идентифицируются кварц и анортит. Однако, химический состав глины Верхового месторождения, а именно количество оксида кальция недостаточно для получения необходимого количества анортита. Следовательно, в состав шихты для получения керамических материалов необходимо вводить дополнительно кальцийсодержащие компоненты с целью образования анортита при обжиге.

3.1.3 Анализ микроструктуры продукта обжига глины Верхового месторождения

Образующаяся в процессе обжига микроструктура определяет функциональные свойства керамического материала. В связи с чем возникает необходимость изучения микроструктуры обожженных образцов. Было проведено

микроструктурное исследование с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D, который позволит установить характер взаимодействия частиц и контакта поверхности раздела фаз. Полученные снимки представлены на рисунок 3.6.

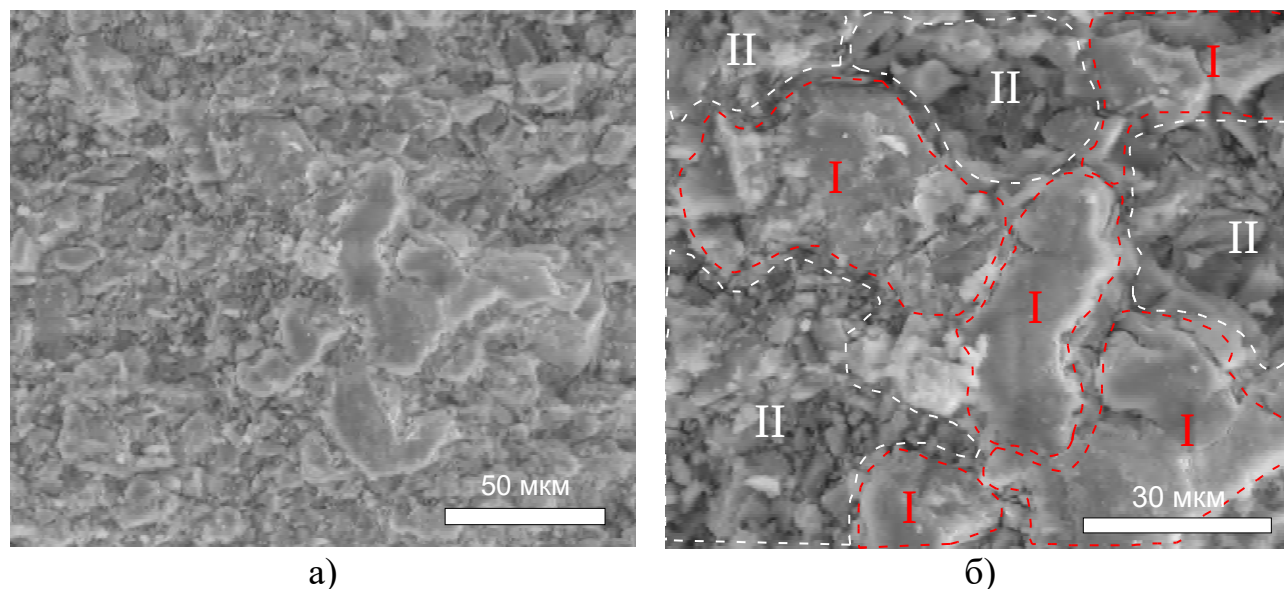


Рисунок 3.6 – Микрофотографии структуры продукта обжига глины Верхового месторождения при 1050 °С: а – 1500х, б – 3000х

Анализируя микрофотографии образцов обожженной глины при 1050 °С (рисунок 3.6), полученных на электронном сканирующем микроскопе при увеличении 1500-3000х, наблюдается наличие зерен размерами 1-5 мкм (области II) с четко выраженными границами. Упорядоченности в расположении и форме зерен не наблюдается. Зерна контактируют друг с другом, образуя агрегаты размерами до 30 мкм (области I).

Согласно задачам диссертационного исследования необходимо подобрать состав керамической шихты таким образом, чтобы анортитовая фаза оказывала влияние на структуру и свойства полученных керамических изделий. С этой целью изучены процессы фазообразования трех видов металлургических отходов с различным содержанием оксида кальция на предмет возможности их использования в составе керамической шихты.

3.2 Процессы фазообразования при обжиге непластичного техногенного сырья

Вовлечение вторичного сырья, полученного путем технологических операций в металлургической промышленности, в состав керамической шихты могут оказывать различные эффекты на конечный продукт [130]. Для исследования влияния ввода в состав шихты металлургических отходов и прогнозирования свойств готовых изделий необходимо изучить отходы и их поведение при обжиге как самостоятельное сырье, так и в композиции с глиной.

В работе было использовано кальцийсодержащее сырье в виде техногенных отходов: шлама газоочистки конвертерных производств (ШГК), шлака доменного производства (ШД), шлама газоочистки доменного производства (ШГД).

Так как техногенные отходы предполагается использовать в качестве заменителя глинистой части в компонентных составах, данные по их химическому составу нанесены на диаграмму назначения глин по Августиннику (рисунок 3.7) [124].

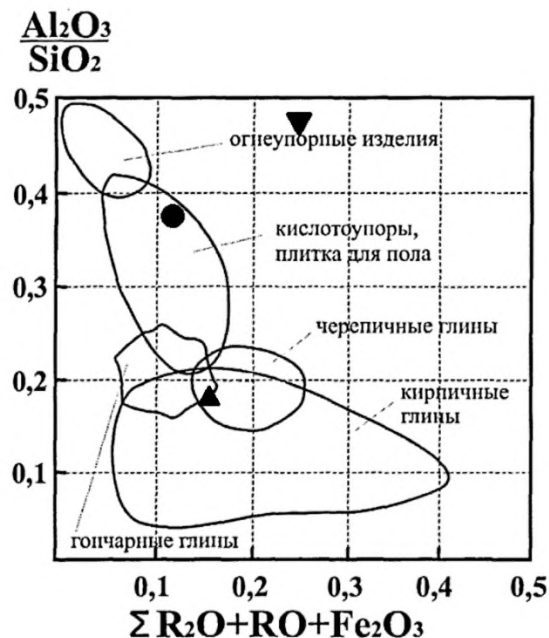


Рисунок 3.7 – Назначение техногенных отходов в зависимости от их химического состава (по А.И. Августиннику)

● – шлак доменный; ▼ – шлак газоочистки доменный; ▲ – глина

Из рисунка 3.7 следует, что шлак доменный попадает в область, рекомендованную для использования в качестве кислотоупорных материалов и плиток для пола; шлам газоочистки доменный не попадает ни в одну область назначения; а шлам газоочистки конверторный выпадает из области диаграмм.

В работе планируется замещение количества глинистой составляющей, имеется необходимость в определении технологических характеристик, таких как число пластичности, воздушная усадка, огневая усадка, водопоглощение и средняя плотность. В связи с тем, что в исходном виде отходы имеют отличный друг от друга гранулометрический состав, достоверно оценить их технологические свойства не предоставляется возможным. Техногенные отходы предварительно проходили механическое измельчение до размера 100 мкм. Технологические свойства используемых техногенных отходов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Технологические свойства техногенных отходов

Наименование сырья	Число пластичности	Воздушная усадка, %	Огневая усадка при T=950, %*	Водопоглощение, %*	Средняя плотность, кг/м ³ *
Шлам газоочистки конвертерный	5,6	6,5	8,0	16,1	1725
Шлак доменный	4,8	6,7	6,8	33,3	1585
Шлам газоочистки доменный	5,2	6,5	7,1	23,5	1660

* – свойства для сформованного образца

В сравнении с глиной по технологическим характеристикам металлургические отходы значительно отличаются. По числу пластичности измельченное сырье является малопластичным, по величине водопоглощения отходы являются неспекающимися, высокий показатель огневой усадки связан с большим количеством выгорающих включений [102].

3.2.1. Процессы фазообразования при обжиге шлама газоочистки конвертерного производства

Шлам газоочистки конвертерного производства образуется в результате технологического цикла получения стали из расплавленного чугуна. Продукт фильтрации газа, образующегося в процессе плавки стали, представляет собой шлам газоочистки.

Согласно химическому составу, шлам газоочистки конвертерный (таблица 2.5) представлен следующими соединениями, масс. %: С – 21,36; SiO_2 – 16,78; Fe_2O_3 – 14,63; CaO – 14,33; FeO – 9,82; Al_2O_3 – 9,74; MgO – 3,45. Преимущественное содержание таких оксидов как SiO_2 , CaO , $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3 позволят увеличить вероятность образования анортитовой фазы. Входящий в химический состав углерод обеспечит дополнительную теплотворную способность, железосодержащие оксиды окажут благоприятный эффект при фазообразовании, а оксиды кальция и алюминия будут образовывать алюмосиликатные соединения по типу анортита, геленита, волластонита. С точки зрения вспомогательного сырьевого материала по содержанию оксида кальция 14,33 масс. % (для прокаленного – 20,84 масс. %) для получения керамики с анортитовой фазой ШГК является перспективным сырьем.

С целью исследования процессов, происходящих при нагреве шлама газоочистки конвертерного производства, был осуществлен его дифференциально-термический анализ.

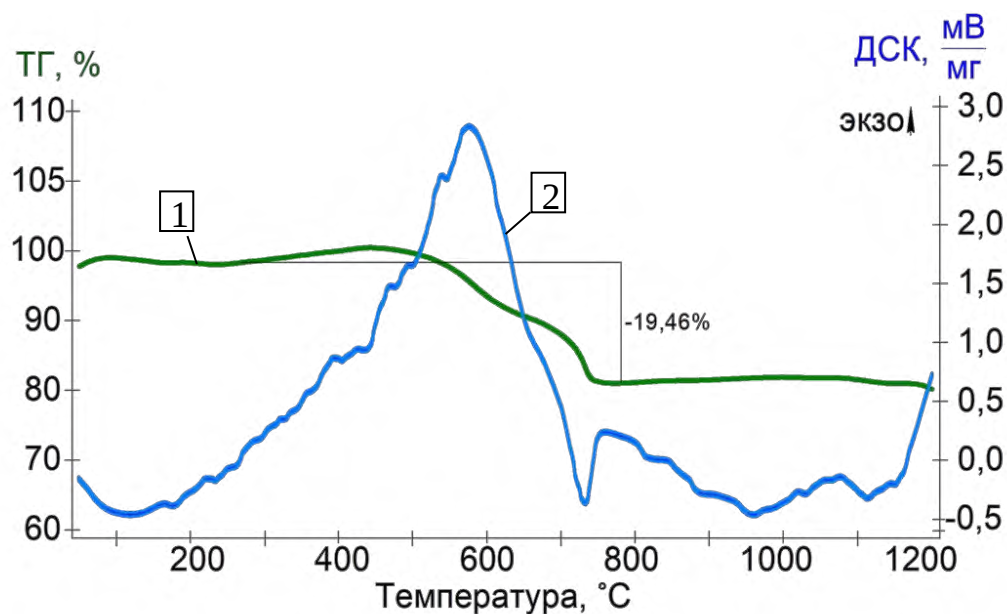


Рисунок 3.8 – Кривые термического анализа шлама газочистки конвертерного производства: 1 – термогравиметрия, 2 – калориметрия

Из представленной термограммы шлама газочистки конвертерного (рисунок 3.8) следует, что при температуре 95–130 °С происходит удаление влаги; после чего, при температуре 440 – 650 °С наблюдается экзотермический эффект при котором удаляются органические примеси и происходит постепенное выгорание углерода, наблюдается потеря массы 19,46 масс.%, при температуре 530–640 °С происходит разложение соединений типа магнезиоферрита и герцинита, восстановление оксида железа; экзотермический эффект, происходящий при температуре 1030–1050 °С наблюдается реакция образования алюмосиликатных соединений: волластонита и анортита, модификация кварца. Процессы, протекающие при нагреве шлама газочистки конвертерного производства, представлены в таблице 3.4.

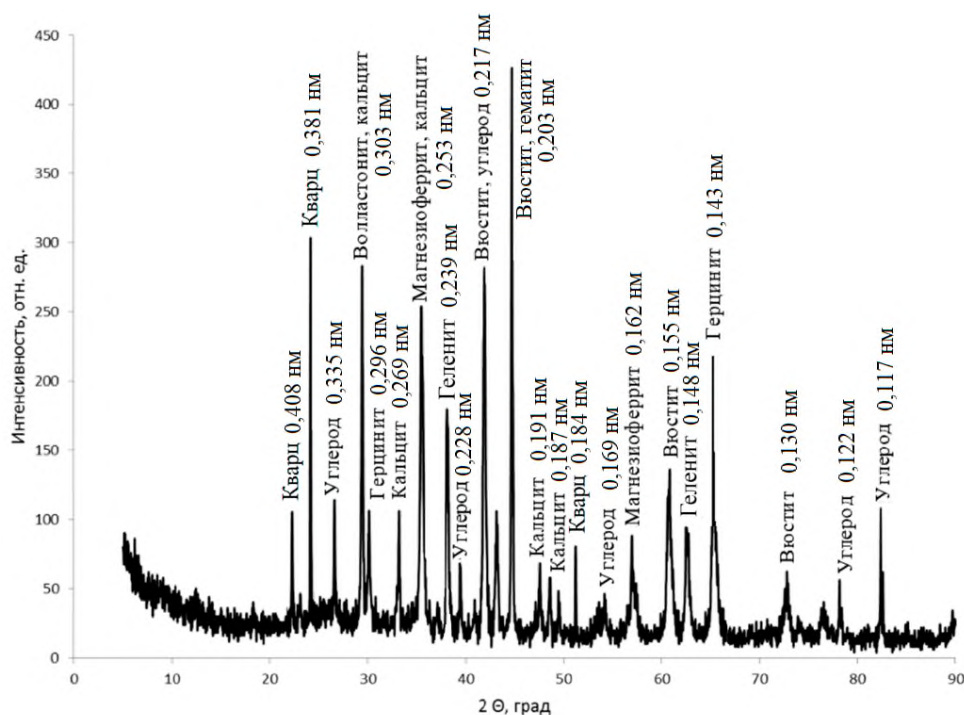
Таблица 3.4 – Процессы, происходящие при нагреве шлама газочистки конвертерного производства

Вид термоэффекта	Температурный диапазон, °С	Процессы
Эндо	95–130	Удаление свободной воды
Экзо	440–650	Выгорание органических включений и углерода
Экзо	530–640	Разложение магнезиоферрита и восстановление оксида железа
Эндо	690–730	Процессы декарбонизации
Экзо	1030–1050	Синтез фаз волластонита и анортита

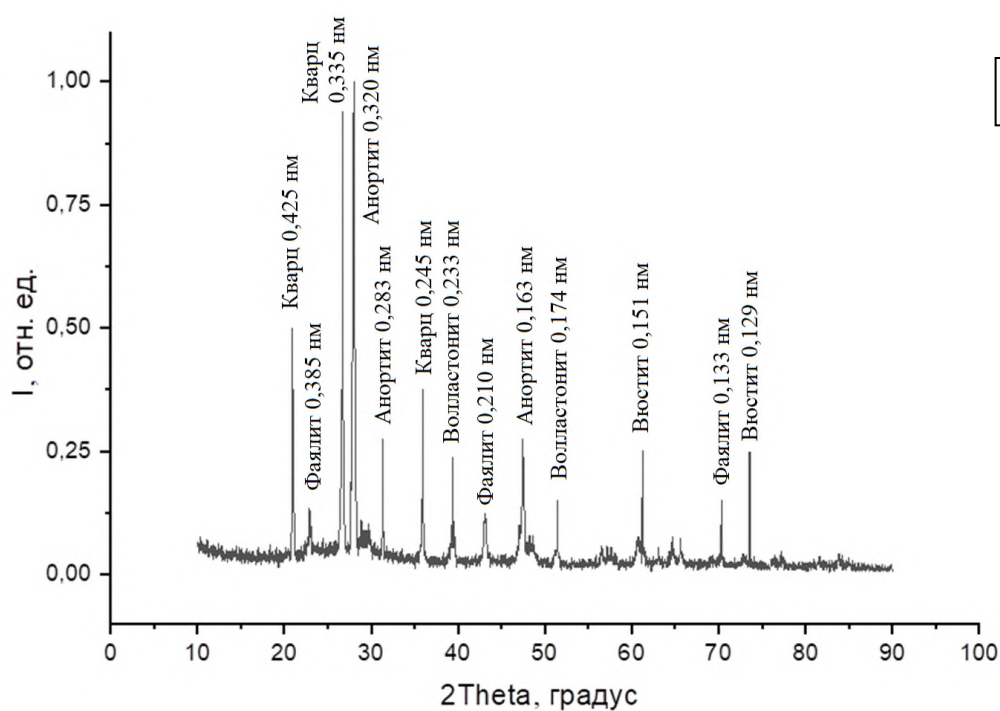
С целью исследования процессов фазообразования, происходящих при обжиге используемого техногенного сырья, был осуществлен рентгенофазовый анализ образцов исходного сырья до и после обжига при температуре 1050 °С. На рисунок 3.9, *а* представлена рентгеновская дифрактограмма шлама газоочистки конвертерного производства (ШГК) в исходном состоянии.

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 3.9, *а*) показали, что шлам газоочистки конвертерного производства представлен углеродсодержащими компонентами (С) ($d = 0,335; 0,228; 0,217; 0,169; 0,122; 0,117$ нм), кварцем (SiO_2) ($d = 0,408; 0,381; 0,184$ нм) геленитом ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) ($d = 0,239; 0,148$ нм), кальцитом (CaCO_3) ($d = 0,303; 0,253; 0,191; 0,185$ нм), а также герцинитом (FeAl_2O_4) ($d = 0,296; 0,143$ нм), вюститом (FeO) ($d = 0,217; 0,203; 0,155; 0,130$ нм), магнезиоферритом (MgFe_2O_4) ($d = 0,253; 0,162$ нм) и гематитом (Fe_2O_3) ($d = 0,203$ нм).

Дифрактограмма шлама газоочистки конвертерного производства после обжига, представленная на рисунке 3.9, *б*, свидетельствует о наличии в обожженном образце фаз, таких как кварц (SiO_2) ($d = 0,425; 0,335; 0,245$ нм), волластонит (CaSiO_3) ($d = 0,233; 0,174$ нм), анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ($d = 0,320; 0,283; 0,214$ нм), фаялит (Fe_2SiO_4) ($d = 0,385; 0,210; 0,133$ нм) и вюстит (FeO) ($d = 0,151; 0,129$ нм).



а



б

Рисунок 3.9 – Рентгеновская дифрактограмма шлама газоочистки конвертерного производства: а) – до обжига; б) – после обжига при температуре 1050 °С

Анализируя фазовые превращения, происходящие в шламе газоочистки конвертерном после обжига, наличие фаз можно представить в виде таблицы 3.5.

основную часть его представляют следующие соединения, масс. %: SiO_2 – 73,86; Al_2O_3 – 3,84; CaO – 3,49; MgO – 3,45; FeO – 1,32; Fe_2O_3 – 2,76. Предварительная оценка использования шлака доменного по его химическому составу позволяет сказать о том, что в составе керамического материала, полученного с использованием данного сырья в композиции с глиной, будут образовываться преимущественно кварцсодержащие фазы и свободный кварц.

С целью исследования физико-химических процессов, объясняющих изменение описанных свойств, были проведены физико-химические исследования ШД. Данные о температурах фазовых переходов можно получить, проведя дериватографическое исследование.

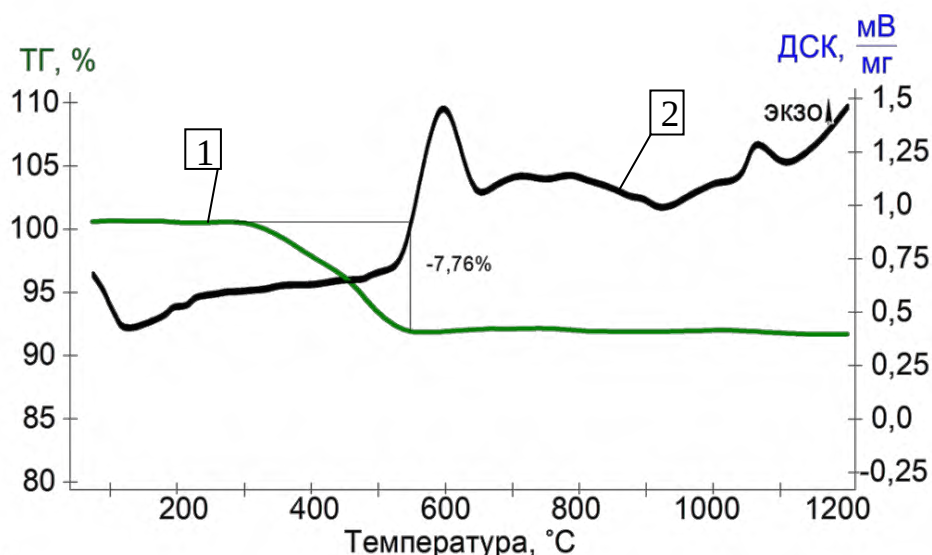


Рисунок 3.9 – Кривые термического анализа шлака доменного:

1 – термогравиметрия, 2 – калориметрия

На кривой калориметрии, представленной на рисунке 3.9, в диапазоне температур 100 – 130 °C наблюдается эндозффект, характерный для удаления свободной воды; экзозффект при температуре 460–640 °C соответствует выгоранию органических и углеродистых включений; процессы декарбонизации сопровождаются эндозффектом при температурах 910-920 °C; начиная с 1030 °C наблюдается экзозффект характерный для полиморфных переходов кварца и

синтеза фаз. Процессы, протекающие при нагреве шлака доменного, представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Процессы, происходящие при нагреве шлака доменного

Вид термоэффекта	Температурный диапазон, °С	Процессы
Эндо	100–130	Удаление свободной воды
Экзо	460–640	Выгорание органических и углеродистых включений
Эндо	910–920	Процессы декарбонизации
Экзо	1030–1200	Модификационное преобразование кварца и синтез фаз

С целью исследования процессов фазообразования, происходящих при обжиге шлака доменного производства, был осуществлен рентгенофазовый анализ образцов исходного сырья до и после обжига при температуре 1050 °С. ШД, согласно данным РФА, не обладает развитой кристаллической структурой и имеет аморфную фазу. Однако, из рентгеновской дифрактограммы, представленной на рисунке 3.10, *а*, можно отметить наличие таких фаз как углерод ($d = 0,319; 0,228; 0,213; 0,137; 0,122$ нм), кварц ($d = 0,425; 0,335; 0,126$ нм), кальцит ($d = 0,234; 0,191; 0,154$ нм), волластонит ($d = 0,296; 0,182$ нм), герцинит ($d = 0,252; 0,203$ нм) и железистой фазы в виде вюстита ($d = 0,245$ нм).

Как следует из дифрактограммы, представленной на рисунок 3.10, *б*, после обжига фазовый состав шлака доменного представлен фазами: кварцом ($d = 0,425; 0,335; 0,313; 0,229; 0,161$ нм), волластонитом ($d = 0,246; 0,152$ нм) и анортитом ($d = 0,209; 0,176; 0,139$ нм).

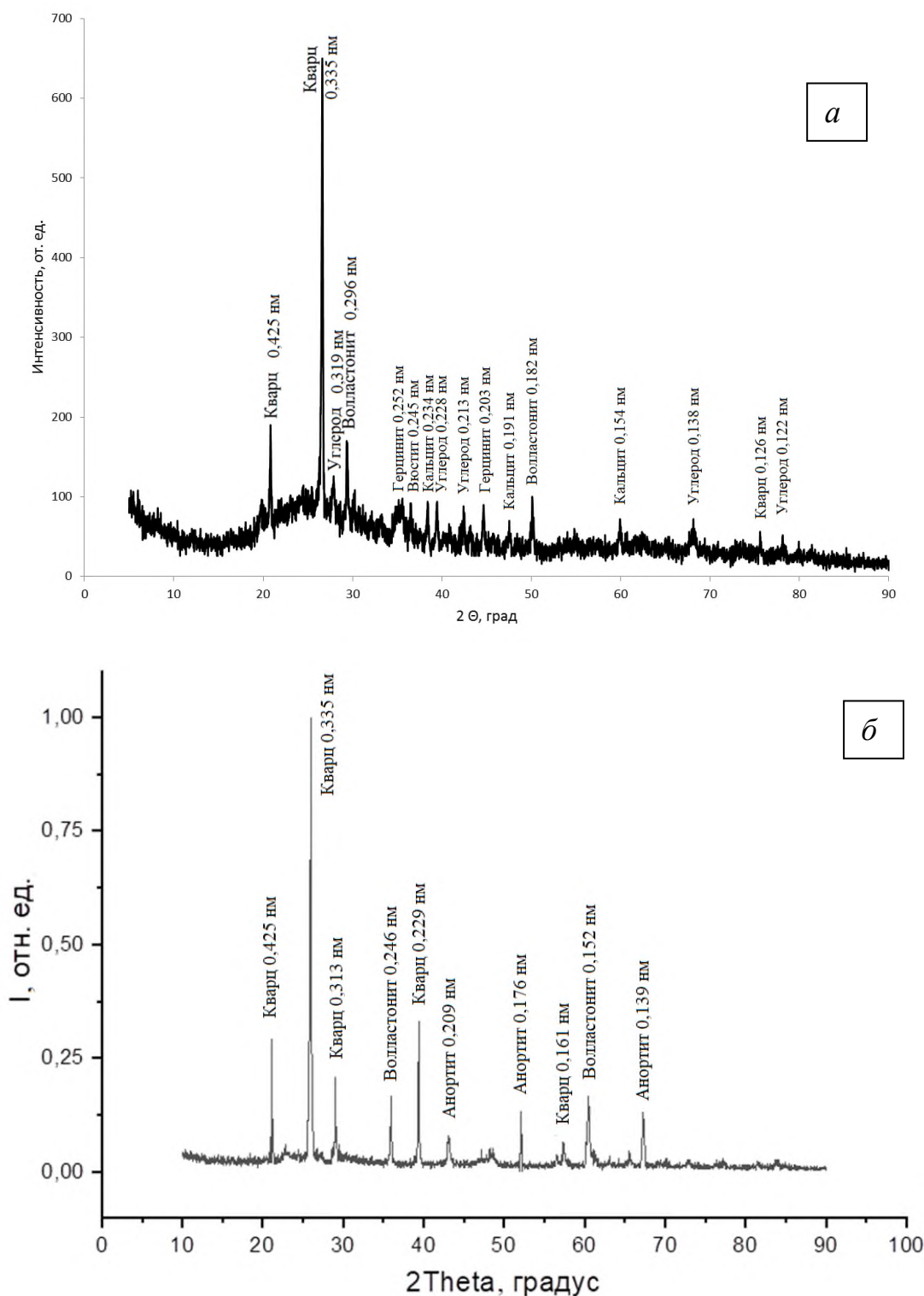


Рисунок 3.10 – Рентгеновская дифрактограмма шлака доменного производства:

а) – до обжига; б) – после обжига при температуре 1050 °С

Анализируя полученные дифрактограммы (рисунок 3.10), фазовые превращения, происходящие при обжиге шлака доменного производства представлены в таблице 3.7.

Таблица. 3.7 – Кристаллические фазы по данным рентгенофазового анализа в шлаке доменном до и после обжига

Объект исследования	Наличие фаз							
	С Углерод	SiO ₂ кварц	FeO вюстит	MgFe ₂ O ₄ Магнезио феррит	CaSiO ₃ волластон ит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ анортит	Герцитит FeAl ₂ O ₄	Фаялит
Шлак доменный исходный	+	+	+	+	+		+	+
Шлак доменный обожженный		+			+	+		

Техногенный отход шлак доменный (таблица 3.7) характеризуется преимущественно содержанием SiO₂, таким образом, при его обжиге образуются кварцсодержащие соединения в виде анортита и волластонита, но преимущественно наблюдается фаза кварца. Материалы, полученные с использованием такого отхода и глины, могут быть использованы при изготовлении лицевого кирпича, тротуарной плитки и облицовочных плиток.

На основании данных, полученных с использованием методов ДТА и РФА, установлено, что при обжиге шлака доменного в качестве основной фазы преимущественно наблюдается кварц.

3.2.3. Процессы фазообразования при обжиге шлама газоочистки доменного производства

Шлам газоочистки доменного производства образуется в результате технологического цикла получения чугуна. Газ, выходящий из печи через ее верхнюю часть – колошник, подвергается очистке. Фильтруемая из газа пыль является шламом газоочистки. Согласно химическому составу шлам газоочистки доменного производства представлен следующими соединениями, масс. %: SiO₂ – 34,54; С – 30,45; Al₂O₃ – 14,05; FeO – 6,47; CaO – 6,29; MgO – 2,02. Как следует из химического состава, значительную часть выгорающих соединений в виде углеродсодержащих составляет >30 масс. %. Преимущественное содержание

оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , FeO и CaO будет влиять на фазовый состав конечного продукта обжига.

Из представленной кривой калориметрии шлама газоочистки доменных печей (рисунок 3.11) следует, что при температуре 90–120 °С наблюдается потеря свободной воды; температуры 450–640 °С характеризуют выгорание органических остатков и углерода; эндозффект при температуре 700–760 °С соответствует потере ОН групп; при температуре 950 °С происходит декарбонизация; диапазон температур 1030–1050 °С характерен для модификации кварца и образования новых фаз: анортита и волластонита.

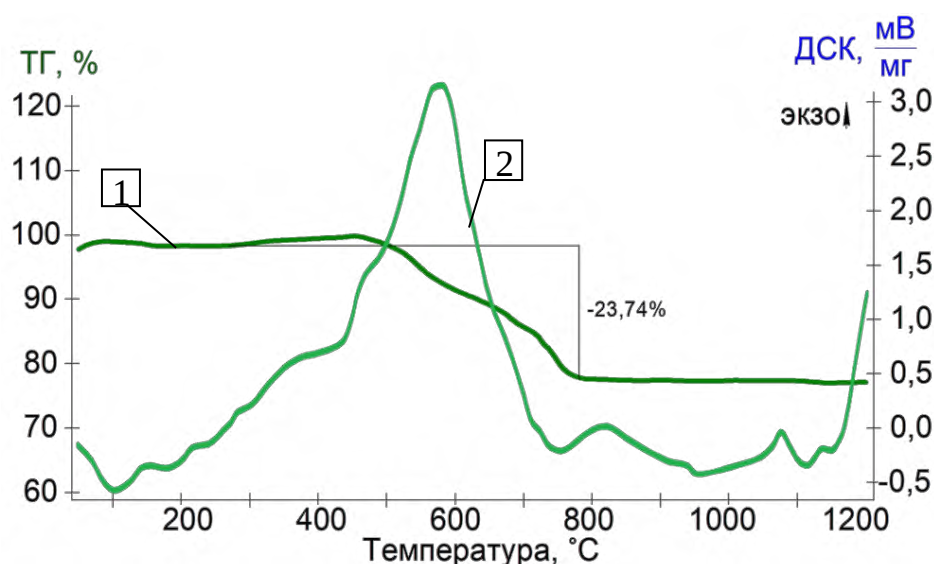


Рисунок 3.11 – Кривые термического анализа шлама газоочистки доменного производства: 1 – термогравиметрия, 2 – калориметрия

Процессы, протекающие при нагреве шлама газоочистки доменного производства, представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Процессы, происходящие при нагреве шлама газоочистки конвертерного производства

Вид термоэффекта	Температурный диапазон, °С	Процессы
Эндо	95–130	Удаление свободной воды
Экзо	440–650	Выгорание органических включений и углерода
Экзо	530–640	Потеря ОН групп
Эндо	940–960	Процессы декарбонизации
Экзо	1030–1050	Синтез фаз волластонита и анортита, модификация кварца

С целью исследования процессов фазообразования, происходящих при обжиге шлама газоочистки доменного производства, был осуществлен рентгенофазовый анализ образцов исходного и обожженного сырья при температуре 1050 °С, результаты которого представлены на рисунке 3.12.

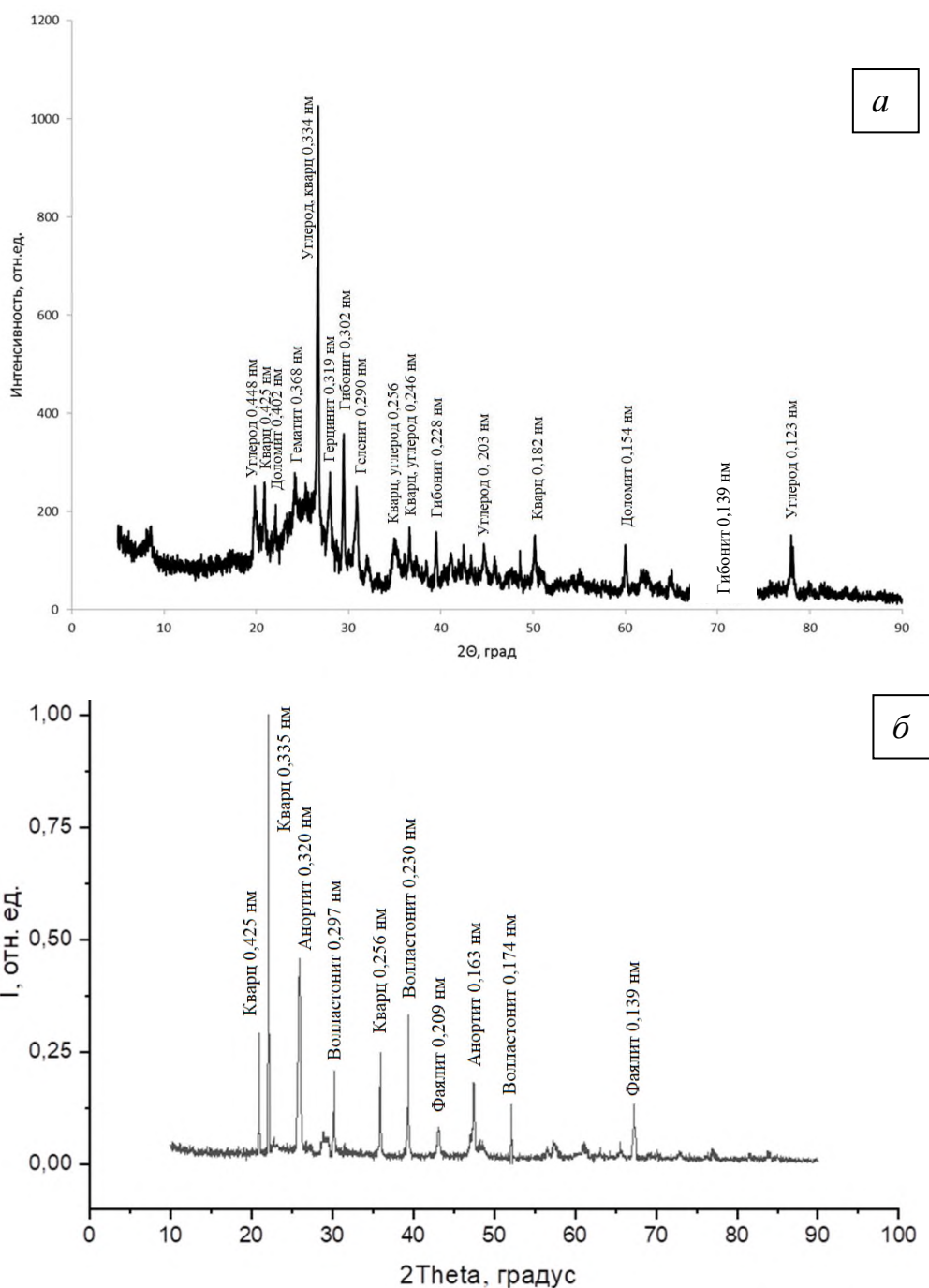


Рисунок 3.12 – Рентгеновские дифрактограммы шлама газоочистки доменного производства: а) – до обжига; б) – после обжига при 1050 °С

Шлам газоочистки доменного производства в исходном виде, согласно дифрактограмме (рисунок 3.12, а), представлен основными фазами: углерод ($d = 0,448; 0,334; 0,256; 0,246; 0,203; 0,123$ нм), кварц ($d = 0,425; 0,334; 0,256; 0,246; 0,182$ нм), геленит ($d = 0,290$ нм), доломит ($d = 0,402; 0,154$ нм), вюстит (FeO) ($d = 0,368$ нм) и герцинит (FeAl_2O_3) ($d = 0,319$ нм).

Дифрактограмма образца сырья газоочистки доменного производства, обожженного при 1050°C (рисунок 3.12, б), показала наличие следующих фаз: кварц ($d = 0,425; 0,404; 0,334; 0,296$ нм), анортит ($d = 0,320; 0,163$ нм), волластонит ($d = 0,297; 0,230; 0,174$ нм), фаялит ($d = 0,209; 0,139$ нм).

В данном случае при обжиге произошло удаление углеродистой части и образование новых соединений типа анортита, волластонита, и железосодержащего соединения – фаялита.

Фазы, идентифицированные с помощью дифрактограмм (рисунок 3.12) в исходном и обожженном сырье, представлены в таблице 3.9.

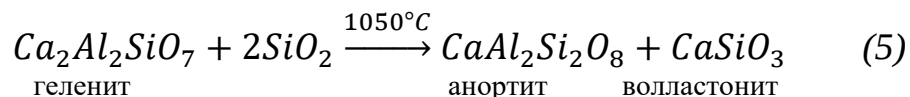
Таблица. 3.9 – Кристаллические фазы по данным рентгенофазового анализа в шламе газоочистки доменного производства до и после обжига

Объект исследования	Наличие фаз									
	С углерод	SiO_2 кварц	CaCO_3 кальцит	FeO вюстит	CaSiO_3 волластонит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ анортит	Fe_2SiO_4 фаялит	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ геленит	FeAl_2O_4 герцинит	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ гибонит
Шлам газоочистки доменный исходный	+	+	+	+				+	+	+
Шлам газоочистки доменный обожженный		+			+	+	+			

Как следует из таблицы 3.9, в процессе нагрева отхода происходит выгорание углерода, обжиг шлама газоочистки доменного производства обеспечивает образование фаз: волластонита и анортита из геленита и кварца; а также фаялита из вюстита и свободного кварца.



анортит и волластонит образуются из свободного кварца и геленита:



Таким образом, проведенные исследования фазового состава исходных и обожженных сырьевых материалов показали, что используемое техногенное сырье, согласно химическому и фазовому составу, может быть использовано в композиции с глиной Верхового месторождения для получения керамического кирпича с анортитовой фазой.

Для выполнения цели диссертации предпочтительным отходом является ШГК, отличающийся тем, что при его обжиге образуются преимущественно анортит, волластонит и кварцсодержащие фазы за счет наличия оксида кальция 20,84 масс.%. Использование данного отхода в составе шихты является перспективным для получения строительной керамики с анортитовой фазой.

Для выполнения поставленной цели – получения керамики с анортитовой фазой необходимо осуществить комплексный анализ и подбор компонентного состава изготавливаемых образцов.

Выводы по главе 3

1. Фазовый состав глины Верхового месторождения после обжига при температуре 1050 °С представлен преимущественно кварцем, анортитом и волластонитом. Структура обожженной сформованной глины представлена зернами размерами 1-5 мкм с четко выраженными границами. Упорядоченности в расположении и форме зерен не наблюдается. Зерна контактируют друг с другом, образуя агрегаты размерами до 30 мкм. Влияние температуры обжига на свойства керамических образцов на основе глины Верхового месторождения имеет следующие зависимости: прочность при сжатии увеличивается с 27 до 34 МПа, наиболее интенсивный рост прочности наблюдается при изменении температуры обжига с 1000 до 1050 °С; водопоглощение при температуре обжига 1050 °С

приводит к снижению водопоглощения с 15 до 12,4 %; линейная усадка образцов составляет 0,2 % при температуре обжига 900 °С и увеличивается до 0,7 % при 1050 °С.

2. Фазовый состав продукта обжига шлама газоочистки конвертерного производства представлен кварцем, волластонитом, анортитом, фаялитом и вюститом. В процессе обжига шлама газоочистки конвертерного производства происходит выгорание углеродистых включений; железистые соединения, взаимодействуя с диоксидом кремния, образуются соединение – фаялит; волластонит и анортит образуются из свободного кварца и герцинита; также имеются рефлексy, характерные для кварца и оксида железа.

3. Фазовый состав продукта обжига шлака доменного представлен фазами кварца и следами анортита. Основной фазой при обжиге шлака доменного является кварц.

4. Фазовый состав продукта обжига шлама газоочистки доменного производства, представлен следующими фазами: кварц, анортит, волластонит, фаялит. В процессе обжиге произошло удаление углеродистых включений и образование новых соединений типа анортита и волластонита, железосодержащих соединений в виде фаялита и остаточного кварца.

5. Отходы металлургического производства, согласно содержанию кальцийсодержащих соединений, можно подразделить: шлам газоочистки конвертерного производства СаО – 14,33 (в обожженном – 20,91) масс. %, шлам газоочистки доменного производства СаО – 6,3 (в обожженном – 9,93) %, шлак доменного производства СаО – 3,5 (в обожженном – 3,93) масс. %. Предпочтительным для использования в составе керамической шихты является шлам газоочистки конвертерного производства.

4. РАЗРАБОТКА КОМПОНЕНТНЫХ СОСТАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ КОМПОЗИЦИЙ ГЛИНЫ С ТЕХНОГЕННЫМИ ОТХОДАМИ

Исследования, представленные в предыдущей главе, позволили идентифицировать процессы фазообразования, происходящие при обжиге сырьевых компонентов: глины, шлама газоочистки конвертеров, шлака доменного и шлама газоочистки доменного производства. На основании полученной информации, был осуществлён подбор компонентных составов, содержащих глину с каждым из представленных видов отхода. Для обоснования и выбора компонентных составов с целью получения анортитсодержащей строительной керамики использовались расчетно-графические методы с дальнейшим воспроизведением этих результатов посредством изготовления, испытания и исследования образцов керамических изделий.

4.1.1 Разработка компонентных составов для получения строительной керамики, содержащей глину Верхового месторождения и шлам газоочистки конвертерного производства и подбор режима обжига композиций

Как было отмечено ранее, образование анортитовой фазы связано с соблюдением нескольких условий: содержание оксидов CaO , SiO_2 и Al_2O_3 в определенном соотношении и обеспечении необходимой температуры обжига. Возникает необходимость исследования химического состава компонентой смеси на предмет возможности образования анортитовой фазы. Ранее в главе 2 были представлены химические составы сырьевых компонентов: глины Верхового месторождения и шлама газоочистки конвертерного производства. В таблице 4.1 представлен химический состав шихт, состоящих из этих материалов.

Как следует из данных, представленных в таблице 4.1, в компонентных смесях с увеличением шлама газоочистки конвертерного производства содержание углерода увеличивается с 2,14 до 21,36 масс.%, содержание диоксида кремния

снижается с 59,3 до 16,8 масс.%, содержание оксида алюминия снижается с 11,8 до 9,7 масс.%, суммарное содержание железистых оксидов увеличивается с 6,5 до 24,4 масс.%, содержание оксида магния практически не меняется, а содержание оксида кальция увеличивается с 4,2 до 14,33 масс.%.

Таблица 4.1 – Химический состав компонентных шихт с использованием глины и шлама газоочистки конвертерного производства

Содержание шлама газоочистки конвертерного/глины	Содержание элементов, масс. %							
	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	ппп
10/90	2,14	59,32	11,86	4,21	3,02	0,98	5,54	10,79
20/80	4,27	54,60	11,63	5,33	3,07	1,96	6,55	10,69
30/70	6,41	49,87	11,39	6,46	3,11	2,95	7,56	10,59
40/60	8,54	45,14	11,16	7,58	3,16	3,93	8,57	10,49
50/50	10,68	40,42	10,92	8,71	3,21	4,91	9,58	10,39
60/40	12,82	35,69	10,68	9,83	3,26	5,89	10,59	10,29
70/30	14,95	30,96	10,45	10,96	3,31	6,87	11,60	10,19
80/20	17,09	26,23	10,21	12,08	3,35	7,86	12,61	10,09
90/10	19,22	21,51	9,98	13,21	3,40	8,84	13,62	9,99
100/0	21,36	16,78	9,74	14,33	3,45	9,82	14,63	9,89

Данные, представленные в главе 2, свидетельствуют о том, что в химическом составе глины Верхового месторождения количество CaO не превышает 4 масс. %. Из таблицы 4.1 следует, что смеси имеют тенденцию к понижению содержания двух оксидов: Al₂O₃, SiO₂ и повышению CaO. Согласно литературным данным [25,56,59,62,92,95], с увеличением оксида кальция увеличивается вероятность образования анортитовой фазы. Предварительно фазовый состав обожженной керамики можно оценить, обратившись к диаграмме состояния.

Таблица 4.2 – Химический состав компонентных шихт, пересчитанный на трехкомпонентную систему $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Содержание отхода шлама газоочистки конвертерного/глина	Содержание оксида, масс. %		
	CaO	Al_2O_3	SiO_2
10/90	9,94	19,86	70,18
20/80	11,59	22,46	65,95
30/70	13,31	25,16	61,53
40/60	15,10	27,98	56,92
50/50	16,98	30,92	52,10
60/40	18,94	34,01	47,05
70/30	20,99	37,24	41,77
80/20	23,14	40,62	36,24
90/10	25,39	44,17	30,44
100/0	27,76	47,89	24,35

Для определения компонентных точек на диаграмме состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, данные из таблицы 4.1 переведены в трехкомпонентную систему в соответствии с мольными долями и представлены в таблице 4.2 и графически – на рисунке 4.1.

Данные, представленные в таблице 4.2, свидетельствуют о том, что с увеличением количества ШГК в системе увеличивается количество CaO и Al_2O_3 , что является основополагающим критерием образования анортита. А соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ варьируется соответственно от 1:2:7 до 1:2:1.

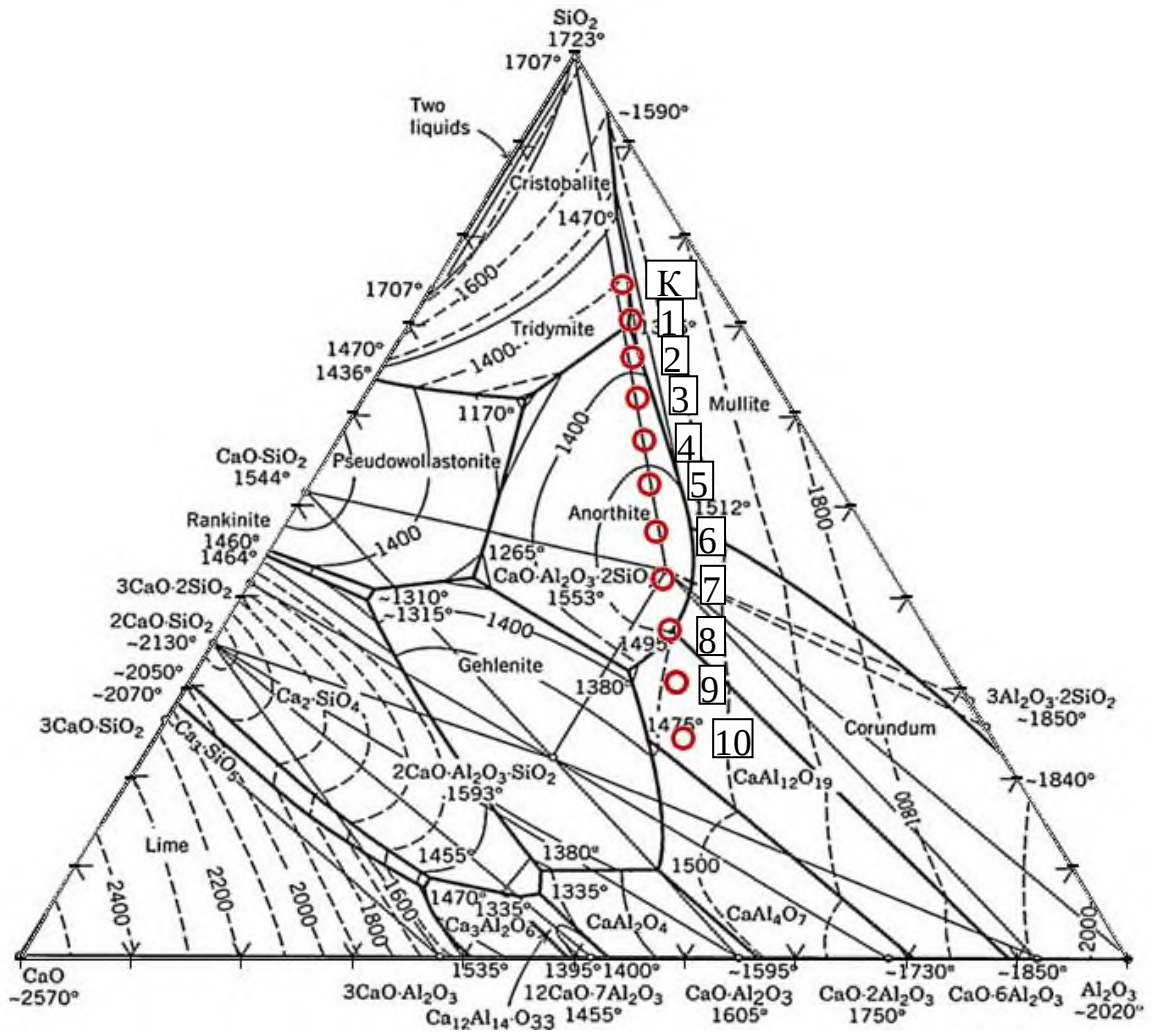


Рисунок 4.1 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

К – без использования ШГК; 1 – содержание ШГК 10 масс.%; 2 – содержание ШГК 20 масс.%; 3 – содержание ШГК 30 масс.%; 4 – содержание ШГК 40 масс.%; 5 – содержание ШГК 50 масс.%; 6 – содержание ШГК 60 масс.%; 7 – содержание ШГК 70 масс.%; 8 – содержание ШГК 80 масс.%; 9 – содержание ШГК 90 масс.%; 10 – содержание ШГК 100 масс.%;

Контрольный состав (рисунок 4.1, К), состоящий из 100% глины, находится в области кристаллизации тридимита. Точка эвтектики для него находится на границе полей кристаллизации волластонита, анортита, и тридимита. Далее с введением ШГК 20 масс. % точка состава переходит в область кристаллизации анортита. Это наблюдается вплоть до содержания ШГК в составе шихты 80 масс. %. При увеличении содержания ШГК в компонентном составе свыше 80 масс. % точки составов попадают в область образования гибонита ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) и интереса с точки зрения образования анортита не представляет. Построение путей кристаллизации

точек, содержащих 20–80 масс.% показывают, что при охлаждении в данных составах будет наблюдаться образование анортита. В то время как в контрольном (100 масс.% глины) и с содержанием 10 масс.% шлама газоочистки конвертерного производства в большей степени образуются кварцсодержащие фазы и некоторое количество алюмосиликатов типа волластонита. Таким образом, установлено, что содержание техногенного сырья ШГК в количестве 20 – 80 масс. % в расчетной компонентной шихте может быть использован для синтеза анортитовой фазы в керамике.

Процесс обжига керамических материалов происходит при температурах до 1050 °С. Кривые плавкости позволяют определить количество первичного расплава в зависимости от температуры. С этой целью были построены кривые плавкости компонентных составов с различным содержанием шлама газоочистки конвертерного производства (ШГК).

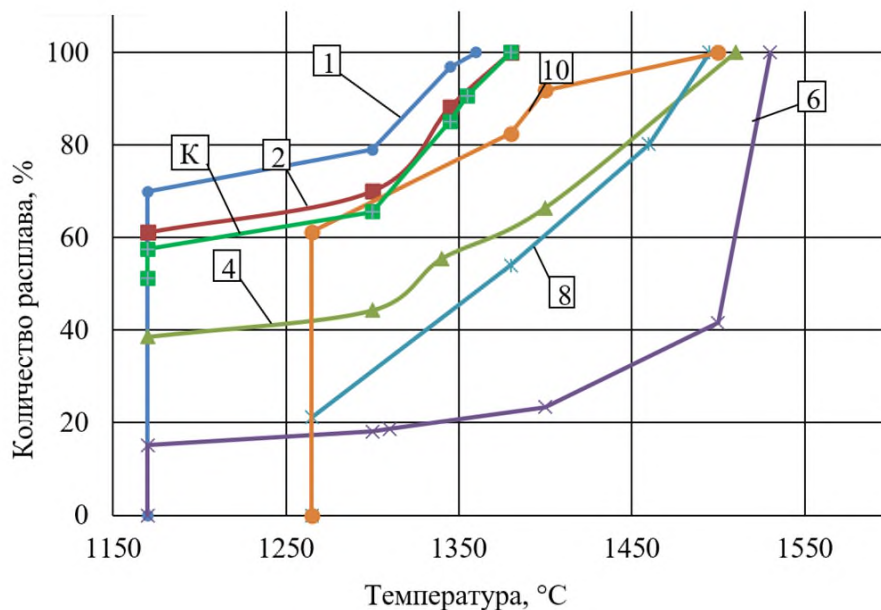


Рисунок 4.2 – Кривые плавкости композиций:

К – без использования ШГК; 1 – содержание ШГК 10 масс.%; 2 – содержание ШГК 20 масс.%; 4 – содержание ШГК 40 масс.%; 6 – содержание ШГК 60 масс.%; 8 – содержание ШГК 80 масс.%; 10 – содержание ШГК 100 масс.%;

Анализ кривых плавкостей (рисунок 4.2) показывает, что составы 1, 2, 4, 6, характеризуются температурой образования первичного расплава ~1170 °С.

Наиболее спекающимися являются составы 1 и 2, количество образующегося первичного расплава составляет 69 и 61 % соответственно. Полное плавление состава 1 наблюдается при температуре ~ 1360 °С, а состава 2 – 1375 °С.

Как следует из таблицы 4.1, значительное количество оксида железа (12,5 масс.%) в составе шихты наблюдается уже при содержании ШГК 40 масс. %. В соответствии с этим фактом возникает необходимость исследования диаграммы состояния системы $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и построение кривых плавкости этой системы.

Компонентные составы (таблица 4.3) были пересчитаны на соответствующую трехкомпонентную систему и нанесены на диаграмму состояния системы $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, представленной на рисунке 4.3. Из которого следует, что состав с содержанием до 60 масс.% ШГК находится в области кристаллизации кристобалита и тридимита. В ходе кристаллизации состава помимо тридимита образуется железистый кордиерит и фаялит. Дальнейшее увеличение содержания ШГК от 60 до 100 масс.% смещает точку в область фаялитов.

Таблица 4.3 – Химический состав композиций, пересчитанный на трехкомпонентную систему $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Содержание отхода шлама газоочистки конвертерного/глина	Содержание оксида, масс. %		
	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
10/90	12,90	13,84	73,26
20/80	15,10	14,41	70,49
30/70	17,27	14,97	67,76
40/60	19,42	15,52	65,07
50/50	21,53	16,06	62,41
60/40	23,62	16,60	59,78
70/30	25,68	17,13	57,19
80/20	27,71	17,65	54,63
90/10	29,72	18,17	52,11
100/0	31,70	18,68	49,62

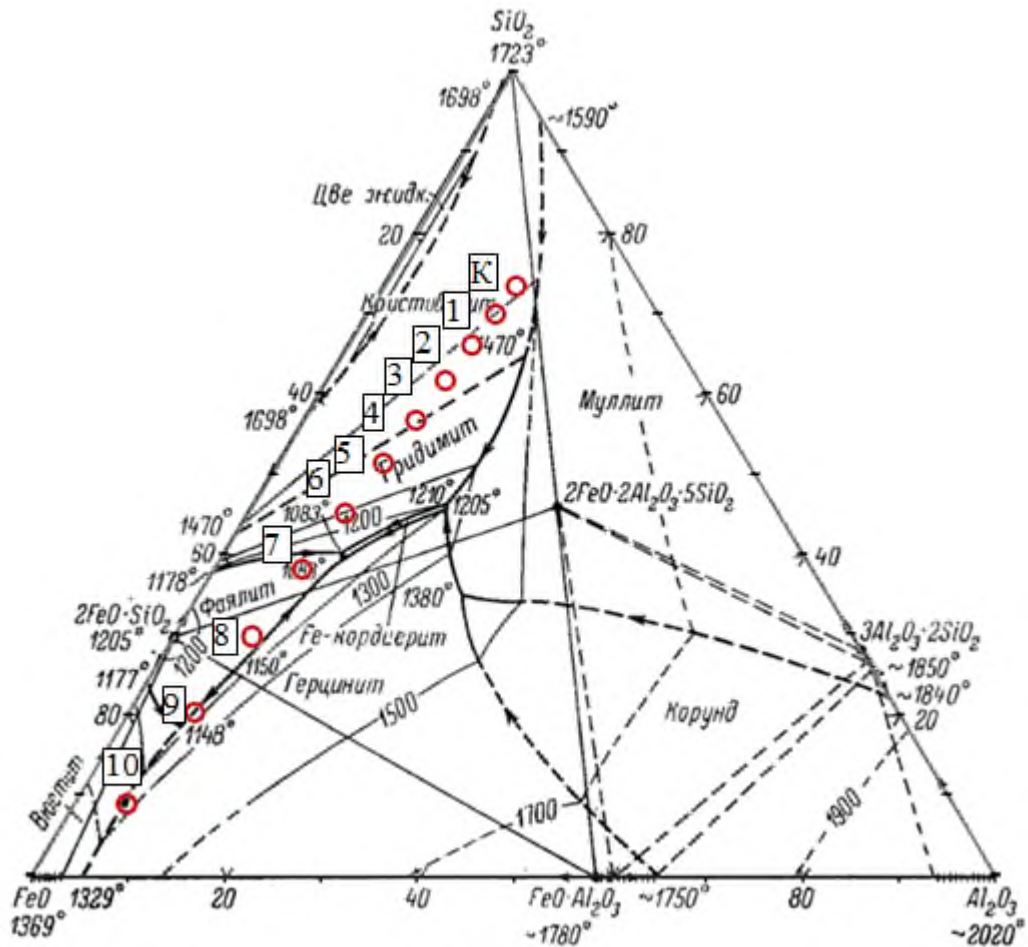


Рисунок 4.3 – Диаграмма состояния системы $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

К – без использования ШГК; 1 – содержание ШГК 10 масс.%; 2 – содержание ШГК 20 масс.%; 3 – содержание ШГК 30 масс.%; 4 – содержание ШГК 40 масс.%; 5 – содержание ШГК 50 масс.%; 6 – содержание ШГК 60 масс.%; 7 – содержание ШГК 70 масс.%; 8 – содержание ШГК 80 масс.%; 9 – содержание ШГК 90 масс.%; 10 – содержание ШГК 100 масс.%

На основании полученных из диаграммы $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ данных были построены кривые плавкости для составов керамической шихты с различным содержанием отхода ШГК. Кривые плавкости компонентных составов системы $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ представлены на рисунке 4.4.

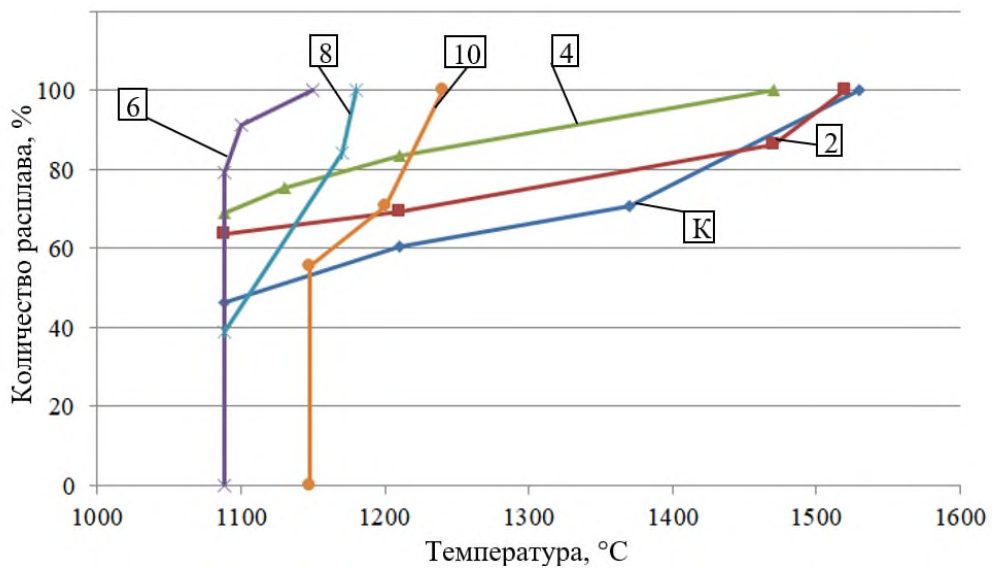


Рисунок 4.4 – Кривые плавкости композиций в системе $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

К – без использования ШГК; 2 – содержание ШГК 20 масс.%; 4 – содержание ШГК 40 масс.%; 6 – содержание ШГК 60 масс.%; 8 – содержание ШГК 80 масс.%; 10 – содержание ШГК 100 масс.%;

Рисунок 4.4 свидетельствует о том, что первоначальный расплав в смесях шлама газоочистки конвертерного производства и глины состава 1 – 8, образуется уже при 1088 °C. При этом максимальное количество первичного расплава наблюдается у состава 6 и составляет 79 %, точка состава которого на диаграмме состояния находится в области кристаллизации тридимита. Наиболее спекающимися в данном случае являются составы 6 и 8, при этом температура их плавления составляет 1150 и 1180 °C соответственно.

Из чего следует, что данные, полученные при помощи построения кривых плавкости системы $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, в сравнении системой $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ наблюдается снижение температуры образования первичного расплава с 1170 до 1088 °C.

Использование отхода ШГК в составе керамической шихты приводит к более раннему спеканию керамики. Однако, представленные данные не отражают реальную картину, происходящую при обжиге композиций. В связи с чем было исследовано влияние температуры обжига на физико-механические свойства композиций глины (50 масс.%) и шлама газоочистки конвертерного (50 масс.%). Такое соотношение было выбрано с целью выявления особенностей влияния

отхода в композиции с глиной. Результаты исследования температуры обжига на физико-механические свойства представлены на рисунке 4.5:

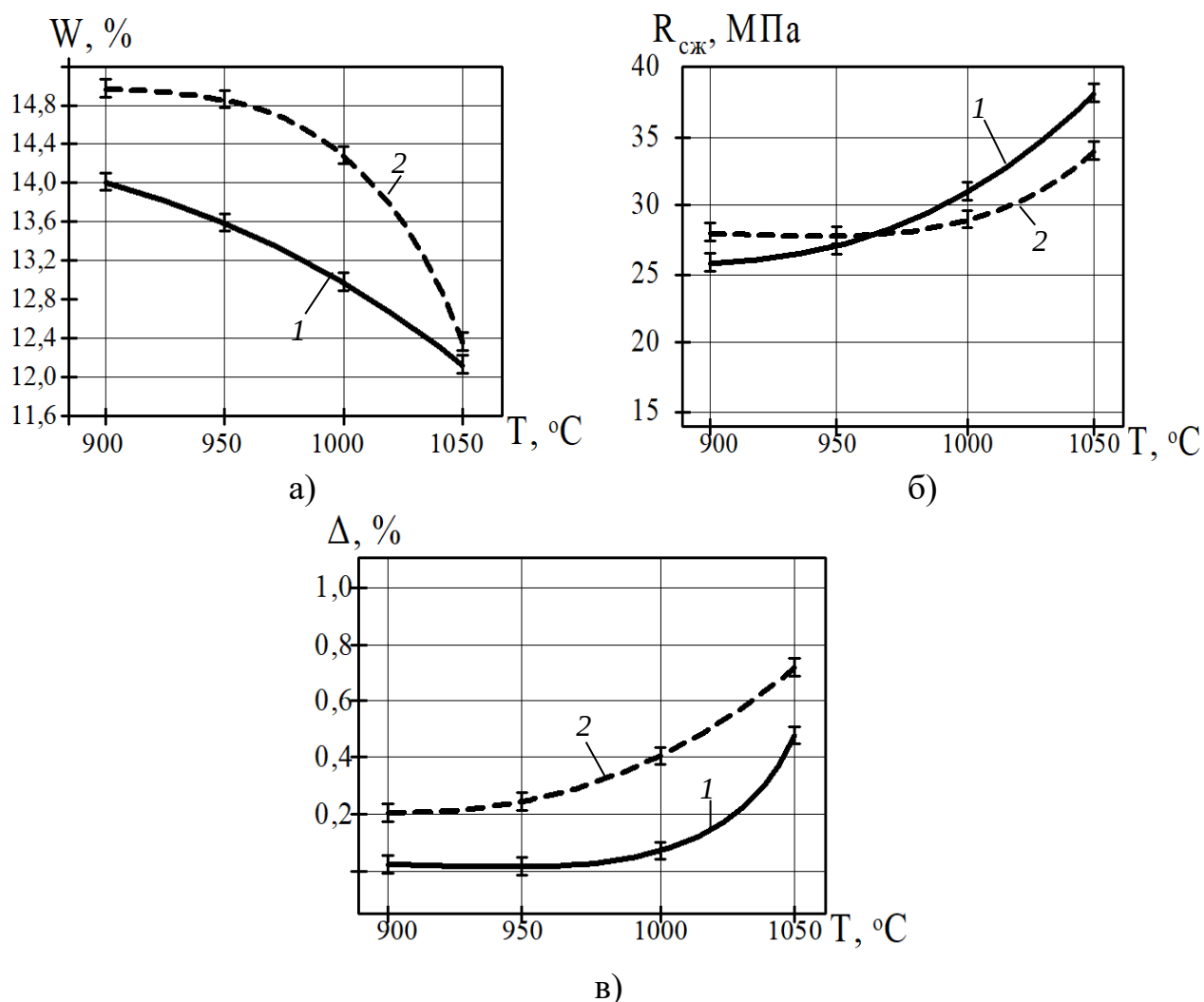


Рисунок 4.5 – Зависимость физико-механических свойств керамики, полученной из композиции глины (50 масс.%) и шлама газоочистки конвертерного (50 масс.%) от температуры обжига:

а) – изменение водопоглощения; б) – прочности при сжатии; в) – изменение усадки
1 – композиция; 2 – контрольный образец

Из представленных зависимостей (рисунок 4.5) следует, что водопоглощение (рисунок 4.5, а) образцов с повышением температуры обжига снижается. Снижение водопоглощения с 14,0 до 12,1 % наблюдается равномерно с поднятием температуры, что связано с увеличением количества первичного расплава, заполняющим пустоты в формирующейся структуре керамического

материала. Прочность при сжатии (рисунок 4.5, б) у исследуемых образцов зависит от температуры обжига, и увеличивается с 26 до 38 МПа. Увеличение прочности связано с завершённостью процессов фазообразования при повышении температуры обжига. При этом повышение температуры обжига интенсифицирует образование жидкой стеклофазы из продуктов разложения глинистых минералов, которая, обволакивая более тугоплавкие частицы, упрочняет сформированный каркас. Усадка образцов (рисунок 4.5, в) с увеличением температуры обжига возрастает с 0,12 до 0,46 %. Что связано с действием адгезионных сил и сил поверхностного натяжения между частицами. При температуре обжига 1050 °С у образцов, изготовленных с использованием ШГК и глины в соотношении 50/50, в сравнении с показателями контрольных, изготовленных из 100 масс.% глины (рисунок 3.1), водопоглощение ниже на 0,3 %; прочность при сжатии увеличивается на 29 %, а усадка снижается на 0,2 %.

Таким образом, проведенный анализ физико-механических характеристик композиции глины Верхового месторождения и шлама газоочистки конвертерного производства показал, что наиболее предпочтительной для обжига является температура 1050 °С. При этой температуре наблюдаются максимальные показатели. Представленные показатели являются допустимыми для строительной продукции и не противоречат требованиям нормативных документов, распространяющихся на керамический кирпич [114].

4.1.2 Процессы фазообразования при обжиге композиции, содержащей глину Верхового месторождения и шлам газоочистки конвертерного производства

Данные о фазовых переходах и превращениях можно получить, обратившись к физико-химическим методам исследования: ДТА, РФА, СЭМ. Дериватографическому исследованию с целью исследования процессов, происходящих при нагреве, подвергалась композиция, содержащая 80 масс.% глины Верхового месторождения и 20 масс.% ШГК, в соответствии с тем, что при проецировании такого состава на диаграмме состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ он попадает в область кристаллизации анортита.

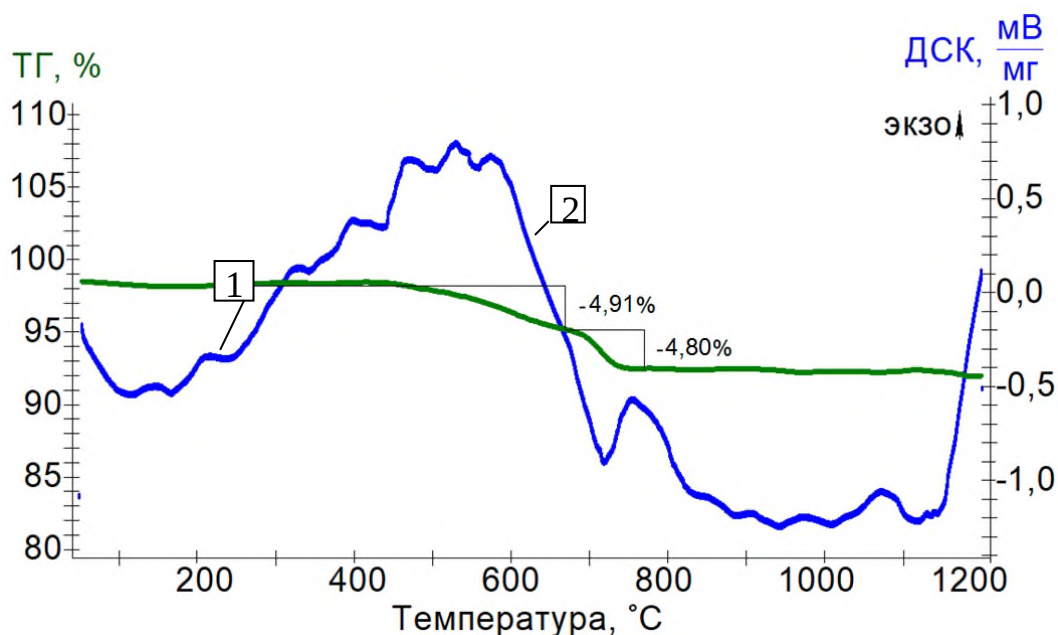


Рисунок 4.6 – Кривые термического анализа композиции:
глина – 80 масс.%; ШГК – 20 масс.%.

1 – термогравиметрия, 2 – дифференциальная сканирующая калориметрия

В процессе нагрева шихты состава: глина – 80 масс.%; ШГК – 20 масс.% (рисунок 4.6) при температуре 95–130 °C происходит удаление свободной воды. В интервалах температур 440–650 °C наблюдается потеря массы 4,91 масс. % вследствие выгорания органических и углеродистых включений. Дальнейшая потеря массы 4,80 масс. % при температуре 690–730 °C связана с потерей ОН групп глинистыми минералами; при температуре 830 – 950 °C происходит эндотермическая реакция, связанная с декарбонизацией. Максимальные экзоэффекты наблюдаются при температуре 550 °C – модификация железистых соединений типа магнетита и вюстита, и 1080 °C – полиморфных модификаций SiO_2 , синтез фаз, предположительно анортита и волластонита.

Процессы, происходящие при нагреве композиции глины и шлама газоочистки конвертерного производства, представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Процессы, происходящие при нагреве композиции глины и шлама газоочистки конвертерного

Вид термоэффекта	Температурный диапазон, °С	Процессы
Эндо	95–130	Удаление свободной воды
Экзо	440–650	Выгорание органических включений и углерода
Экзо	560–580	Образование модификаций магнетита и вюстита
Эндо	690–730	Потеря ОН групп глинистыми минералами
Эндо	930–950	Процессы декарбонизации
Экзо	1070–1090	Синтез фаз, модификация SiO ₂

Для подтверждения данных, полученных с помощью ДТА, был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился для составов керамических образцов с использованием шлама газоочистки конвертерного в различных соотношениях (с содержанием глины/ШГК 80/20 масс. % и 20/80 масс. %). Результаты рентгенофазового анализа образцов представлены на рисунке 4.7.

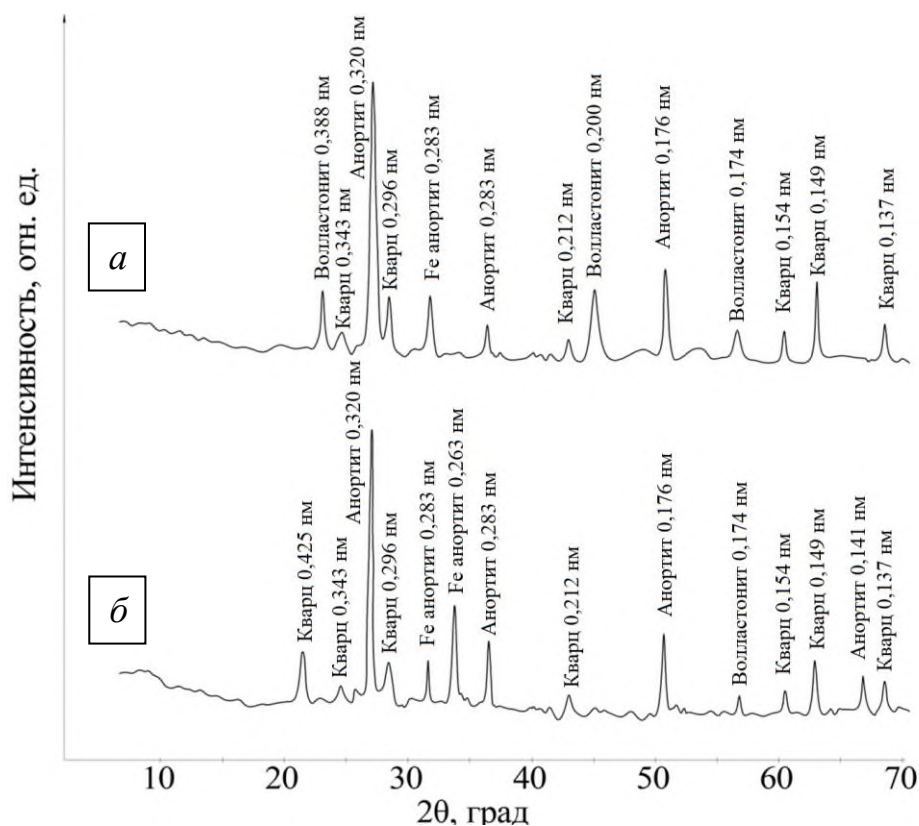


Рисунок 4.7 – Рентгеновские дифрактограммы керамических образцов, обожженных при температуре 1050 °С: а – содержание глины – 80, ШГК – 20 масс. %; б – содержание глины – 20, ШГК 80 масс. %;

Основываясь на данных, представленных на рисунке 4.7 а, следует, что фазовые составы керамических образцов с использованием 20 масс.% ШГК представлены: кварцем (SiO_2 : $d = 0,343$; $0,296$; $0,212$; $0,154$; $0,149$; $0,137$ нм), анортитом ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $d = 0,320$; $0,283$; $0,265$; $0,176$ нм) и волластонитом (CaSiO_3 : $d = 0,388$; $0,200$; $0,174$; $0,152$ нм). Дифрактограмма образца состава с 80 масс. % шлама (рисунок 4.7, б) свидетельствуют о наличии кварца (SiO_2 : $d = 0,425$; $0,343$; $0,320$; $0,313$; $0,296$; $0,212$; $0,154$; $0,145$; $0,149$; $0,137$ нм) волластонита (CaSiO_3 : $d = 0,200$; $0,174$; $0,162$; нм) и анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $d = 0,320$; $0,283$; $0,265$; $0,176$; $0,141$ нм). Однако, на рентгенограмме имеются 2, характерные для железистого анортита $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: (рисунок 4.7, а) ($d = 0,283$ нм); рисунок 4.7, б ($d = 0,283$ $0,263$ нм). Из представленных данных следует, что количество рефлексов анортита с введением ШГК в состав шихты увеличивается, а также наблюдается наличие фазы железистого анортита.

Наличие фаз в сырьевых компонентах и в обожженных композициях глины и шлама газоочистки конвертерного представлены в таблице 4.6.

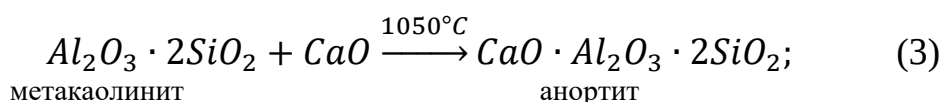
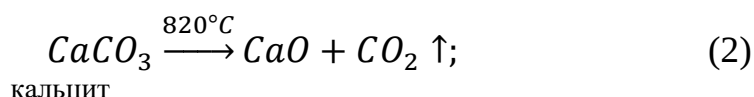
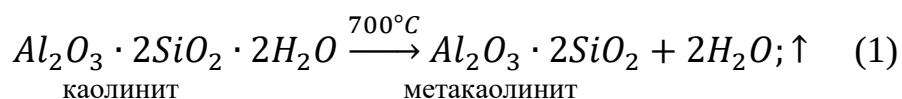
Таблица 4.6 – Кристаллические фазы по данным рентгенофазового анализа в сырьевых компонентах и в обожженных композициях глины и шлама газоочистки конвертерного производства

Объект исследования	Наличие фаз												
	С Углерод	SiO_2 кварц	гидрослюда	каолинит	CaCO_3 кальцит	Fe_2O_3 гематит	FeO вюстит	MgFe_2O_4 магнетиоферрит	CaSiO_3 волластонит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ анортит	FeAl_2O_4 церцит	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Геленит	$\text{CaFe}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ железистый анортит
Глина (сырье)		+	+		+								
ШГК (сырье)	+	+			+	+	+	+		+	+	+	
Продукт обжига композиции		+							+	+			+

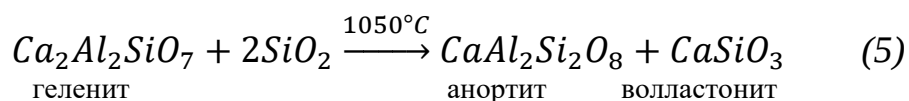
Таким образом, исходя из проведенных исследований ДТА и РФА, следует, что полученные результаты исследований коррелируют друг с другом.

Количественный анализ исследуемой обожженной композиции с содержанием глины (80 масс.%) и ШГК (20 масс.%) показал наличие фаз кварца (56 %), анортита (18 %), железистого анортита (4 %), волластонита (2 %), фаялита (3 %), гематита (3 %) и вюстита (1 %). В продукте обжига композиции с наличием 80 масс.% ШГК установлены фазы: кварц (20 %), анортит (24 %), железистый анортит (16 %), волластонит (9 %), фаялит (11 %), гематита (12 %) и вюстита (4 %).

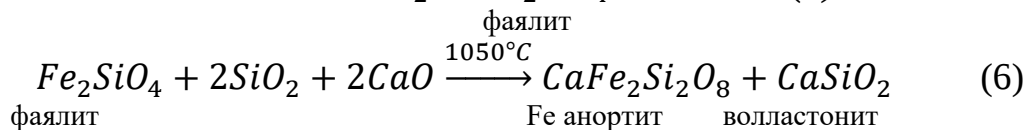
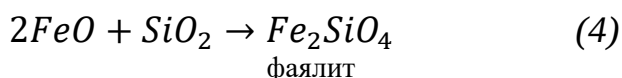
Анализируя полученные данные, можно представить процессы, происходящие при обжиге композиции, содержащей глину и ШГК в виде реакций: образования метакеолинита (1), декарбонизации (2) и синтеза анортита (3):



также анортит и волластонит образуются из свободного кварца и геленита:



Так как в составе ШГК присутствует большое количество железа, происходит образование фаялита (4) с последующим синтезом железистого анортита (6):



Для дальнейшего исследования физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии твердофазных частиц и первичного расплава, а также формирования контактных областей с последующим образованием стабильных фаз, был осуществлен микроструктурный анализ обожженного образца, полученного с использованием глина 80 масс.% ШГК 20 масс.%.

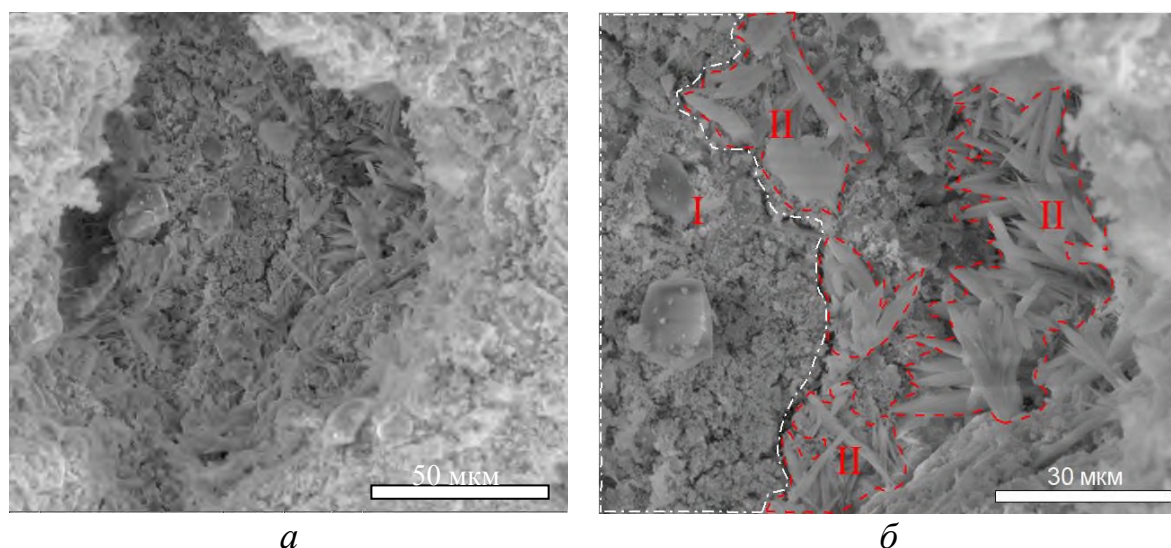


Рисунок 4.8 – Микрофотографии структуры продукта обжига композиции глины (80 масс.%) и шлама газоочистки конвертерного (20 масс.%)
а – 1500х, б – 3000х

Как следует из представленных микрофотографий (рисунок 4.8), в качестве частиц, формирующих основной керамический каркас, выступают нерасплавленные агломераты, находящиеся в массе первичного расплава (I) и внедренные в эту массу кристаллы анортита (II). Структура композиции, содержащей ШГК в количестве 20 масс.%, представлена агломератами, сформированными кристаллами кварца (I), находящимися в керамической матрице и внедренными в нее кристаллами анортита и волластонита (II). Области II сформированы удлиненно-призматическими кристаллами анортита размером 5-20 мкм и игольчатыми кристаллами волластонита размерами 5-25 мкм. Входящие в состав ШГК железосодержащие компоненты облегчают процесс образования жидкой фазы, снижая температуру образования первичного расплава. Происходит обволакивание кристаллов анортита, волластонита и частиц кварца, и при

спекании стягивает их, образуя монолитную структуру. Эти явления способствуют увеличению прочностных свойств керамического материала [97,131].

В дополнение к микроструктурному анализу проводился элементный анализ области, представленной на рисунке 4.8, б, результаты которого представлены на рисунке 4.9.

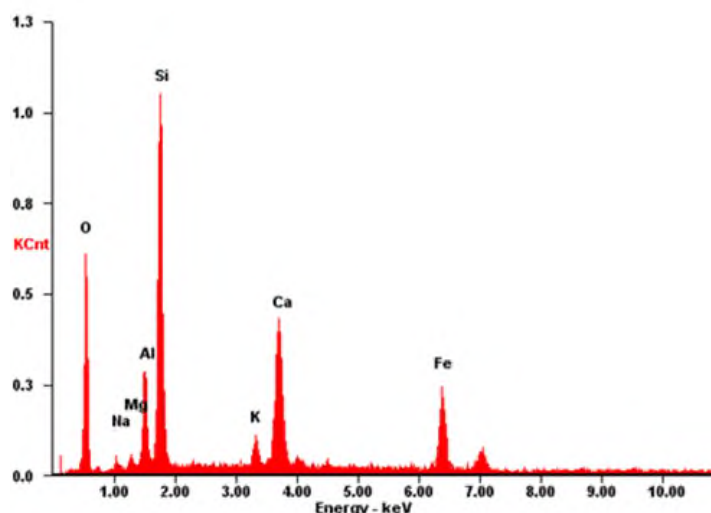


Рисунок 4.9 – Элементный анализ продукта обжига композиции глины (80 масс.%) и шлама газоочистки конвертерного (20 масс.%)

Элементный анализ показывает преимущественное содержание Si, O, Ca, Al, Fe, что согласуется с данными рентгенофазового анализа, и микроструктурного анализа. Фазы, идентифицированные ранее, состоят из молекул, представленных вышеперечисленными элементами.

Проведенные исследования показали, что введение ШГК в состав керамической шихты приводит к интенсификации образования анортитовой фазы, что улучшает физико-механические показатели до 29 %, в сравнении с контрольным образцом, при этом характер микроструктуры керамического материала претерпевает существенные изменения: происходит образование кристаллов анортита удлиненно-призматической формы, которые взаимодействуя с кварцевыми зернами, формируют конгломераты, обволакиваемые стеклофазой.

4.2.1 Разработка компонентных составов для получения строительной керамики, содержащей глину Верхового месторождения и шлак доменного производства и подбор режима обжига композиций

К исследованию на предмет образования анортитовой фазы в составах керамических материалов представлен отход металлургического производства – шлак доменный, который использовался в композициях с глиной в различных соотношениях.

Характерной чертой шлака доменного как сырьевого компонента является преимущественное содержание SiO_2 , достигающее 83,25 масс.% на прокаленное вещество.

Композиции, содержащие глину и шлак доменный, комплексно исследовались с целью определения оптимальной температуры обжига, фазовых превращений, а также изучения структуры полученных образцов.

Исследование используемой компонентой смеси с целью получения образования анортитовой фазы в обожженном материале начинается с расчета ее химического состава. В таблице 4.7 представлен химический состав композиций, состоящих из сырьевых материалов, описанных в главе 2.

Таблица 4.7 – Химический состав композиций с использованием глины и шлака доменного

Содержание шлака доменного/глины	Содержание элементов, масс. %							
	C	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	ппп
10/90	0,63	65,03	11,27	3,12	3,02	0,13	4,35	8,66
20/80	1,26	66,01	10,45	3,16	3,07	0,26	4,18	8,25
30/70	1,90	66,99	9,62	3,20	3,11	0,40	4,00	7,84
40/60	2,53	67,97	8,80	3,24	3,16	0,53	3,82	7,43
50/50	3,16	68,96	7,97	3,29	3,21	0,66	3,65	7,02
60/40	3,79	69,94	7,14	3,33	3,26	0,79	3,47	6,60
70/30	4,42	70,92	6,32	3,37	3,31	0,92	3,29	6,19
80/20	5,06	71,90	5,49	3,41	3,35	1,06	3,11	5,78
90/10	5,69	72,88	4,67	3,45	3,40	1,19	2,94	5,37
100/0	6,32	73,86	3,84	3,49	3,45	1,32	2,76	4,96

Из таблицы 4.7 следует, что с увеличением количества шлака доменного в шихте снижается содержание оксида Al_2O_3 с 11,27 до 3,84 масс. %, при этом содержание SiO_2 увеличивается с 65,03 до 73,86 масс. %, а CaO – увеличивается незначительно – с 3,12 до 3,49 масс. %. Суммарное количество железистых фаз (FeO и Fe_2O_3) несколько снижается с 4,49 до 4,08 масс. %. На основании представленного химического состава можно сказать о том, что после обжига в композициях, содержащих шлак доменный, будет образовываться преимущественно алюмосиликатные и кварцсодержащие фазы.

Чтобы получить дополнительные данные об образующихся при обжиге фазах, аналогично первому отходу, необходимо провести анализ компонентных точек состава на диаграмме состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Для этого полученные данные были пересчитаны в трехкомпонентную систему (таблица 4.8) в соответствии с их мольными долями.

Таблица 4.8 – Химический состав композиций, пересчитанных на трехкомпонентную систему $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Содержание шлака доменного/глина	Содержание оксида, масс. %		
	CaO	Al_2O_3	SiO_2
10/90	8,24	15,95	75,81
20/80	8,11	14,53	77,35
30/70	7,99	13,12	78,89
40/60	7,86	11,71	80,42
50/50	7,74	10,31	81,94
60/40	7,62	8,92	83,46
70/30	7,50	7,53	84,97
80/20	7,38	6,15	86,48
90/10	7,25	4,77	87,97
100/0	7,13	3,40	89,46

Полученные соотношения компонентов, приведенные к трехкомпонентной системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, позволили установить, что при введении шлака доменного производства в состав керамической шихты значительно возрастает

количество SiO_2 (с 75,81 до 89,46 масс %), а количество оксидов CaO и Al_2O_3 снижается соответственно с 8,24 до 7,13 и с 15,95 до 3,40 масс.%. Отношение оксидов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ при этом варьируется от 1:2:9 (при содержании ШД 10 масс.%) до 1:0,5:13 (при содержании ШД 100 масс.%). Полученные данные нанесены на диаграмму состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, и представлены на рисунке. 4.10.

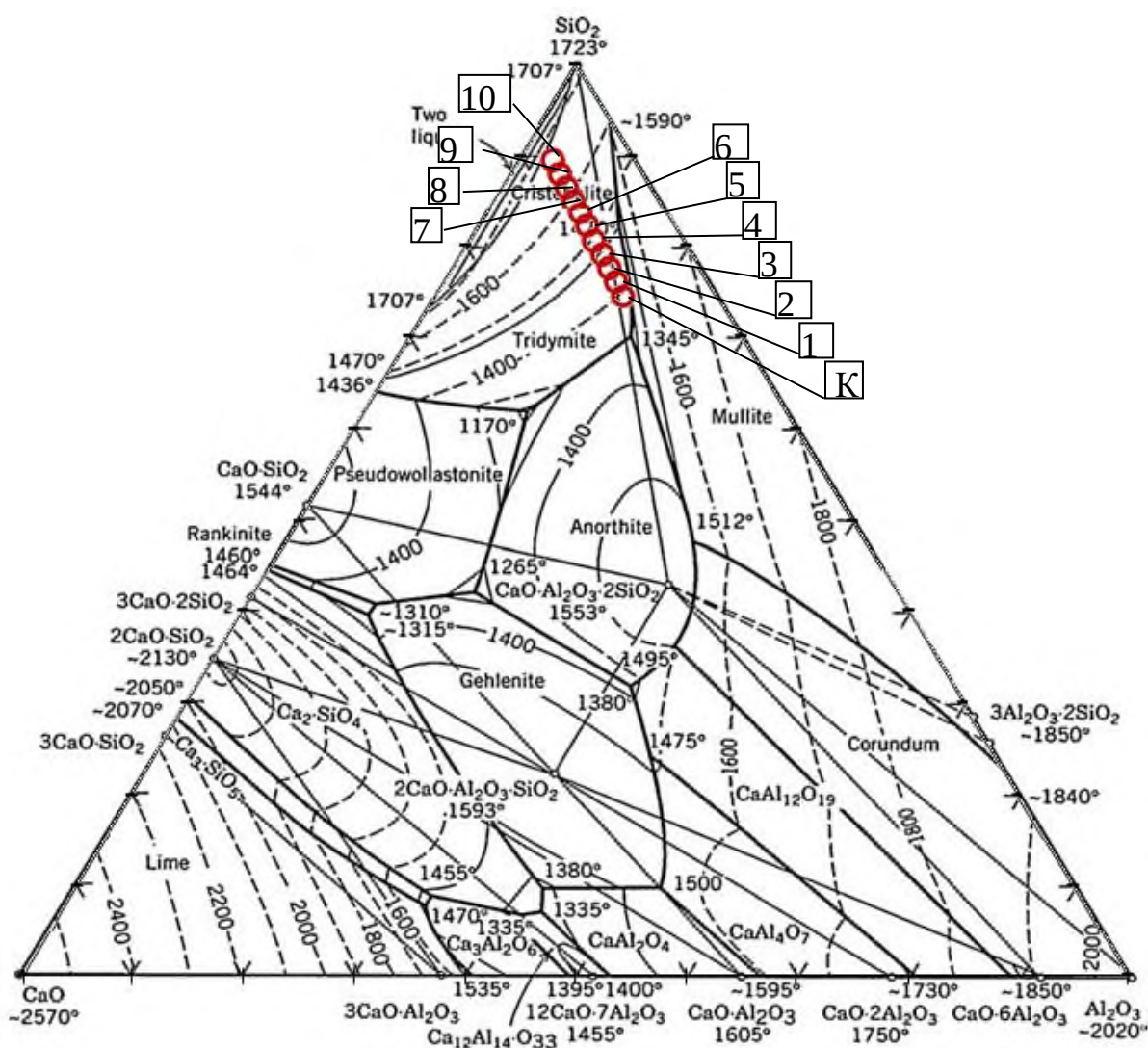


Рисунок 4.10 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

К – без использования ШД; 1 – содержание ШД 10 масс.%; 2 – содержание ШД 20 масс.%; 3 – содержание ШД 30 масс.%; 4 – содержание ШД 40 масс.%; 5 – содержание ШД 50 масс.%; 6 – содержание ШД 60 масс.%; 7 – содержание ШД 70 масс.%; 8 – содержание ШД 80 масс.%; 9 – содержание ШД 90 масс.%; 10 – содержание ШД 100 масс.%

Контрольный состав (рисунок 4.10, *К*), состоящий из 100% глины без введения техногенного сырья, находится в области кристаллизации тридимита. С увеличением содержания шлака доменного производства в шихте ≥ 40 масс. % (рисунок 4.10, 4), наблюдается тенденция к смещению точек состава в область кристобалита. Пути кристаллизации всех представленных составов имеют точку эвтектики на границе полей кристаллизации кварца, анортита и волластонита. Таким образом, из рисунка 4.10 следует, что с увеличением доли замещения глины в компонентных составах шлаком доменным будет увеличиваться количество кварца и волластонита в фазовом составе материала.

С целью исследования процессов, происходящих при различных температурах, были построены кривые плавкости композиций с различным содержанием отхода. Кривые плавкости композиций глины и шлака доменного представлены на рисунке 4.11.

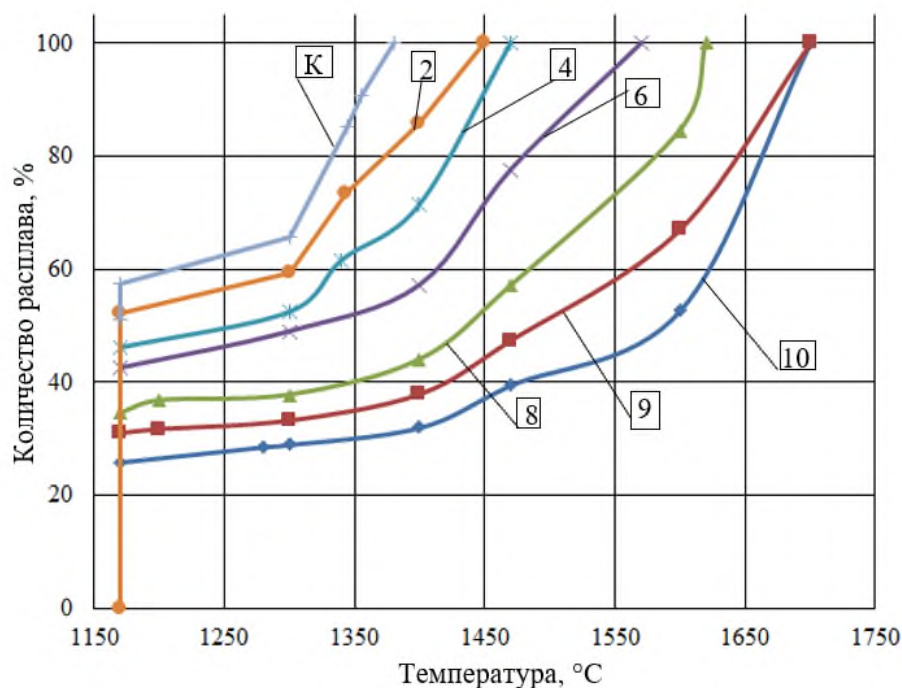


Рисунок 4.11 – Кривые плавкости композиций:

К – без использования ШД; 2 – содержание ШД 20 масс.%; 4 – содержание ШД 40 масс.%; 6 – содержание ШД 60 масс.%; 8 – содержание ШД 80 масс.%; 9 – содержание ШД 90 масс.%; 10 – содержание ШД 100 масс.%

Анализ кривых плавкостей (рисунок 4.11) показал, что первоначальный расплав у всех указанных композиций глины и шлака доменного образуется при температуре 1170 °С. Количество первичного расплава с увеличением количества доменного шлака в системе (0–100 масс. %) снижается с 59 до 24 %. Наибольшее количество первичного расплава у композиций с использованием шлака доменного образуется у состава 2 и составляет 52 %. Кроме того, с введением ШД в состав шихты наблюдается повышение температур образования полного расплава системы вплоть до 1700°С.

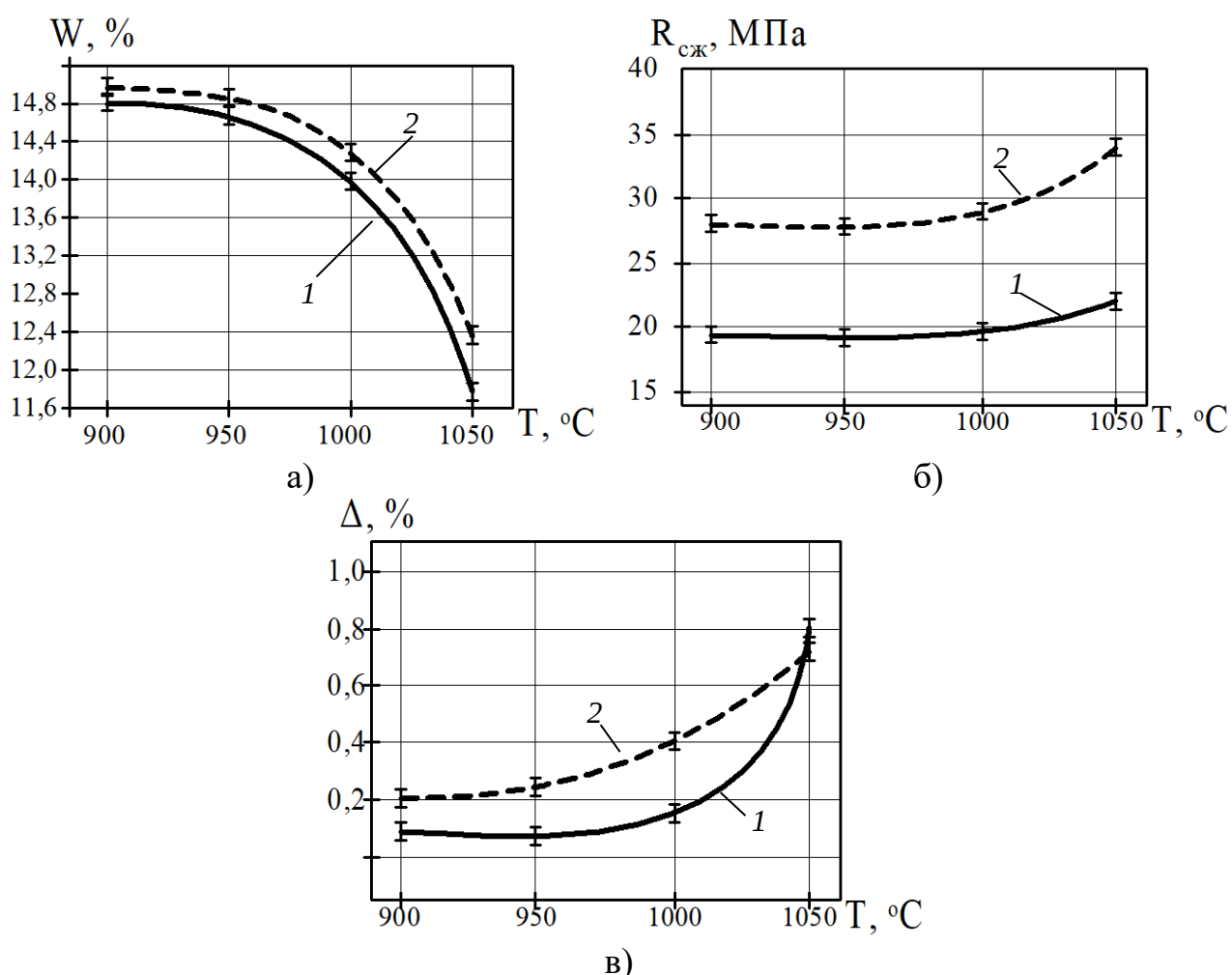


Рисунок 4.12 – Зависимость физико-механических свойств керамики, полученной из композиции глины (50 масс.%) и шлака доменного (50 масс.%) от температуры обжига:

а) – изменение водопоглощения; б) – прочности при сжатии; в) – изменение усадки.

1 – композиция; 2 – контрольный образец

Как и было отмечено ранее, увеличение содержания шлака доменного в глиняной композиции делает смесь более тугоплавкой, а наиболее спекаемыми составами компонентной смеси являются составы 1 и 2.

Исследование влияния температуры на физико-механические свойства керамических образцов, полученных на основе композиции глины (50 масс. %) и шлака доменного (50 масс. %) представлены на рисунке 4.12:

Из представленных зависимостей следует, что водопоглощение образцов с повышением температуры снижается равномерно с поднятием температуры и меняется от 14,8 до 11,8 %. Повышение температуры обжига обеспечивает увеличение числа замкнутых пор посредством образования большего количества первичного расплава, который заполняет пустоты. Усадка образцов возрастает параллельно увеличению температуры с 0,11 до 0,8 %. Что связано с действием адгезионных сил и сил поверхностного натяжения между образующимся первичным расплавом и не расплавившимися частицами шихты. Прочность при сжатии у исследуемых образцов также зависит от температуры обжига, и увеличивается с повышением температуры с 19 до 22 МПа, что, однако, ниже величины прочности контрольного образца (28 и 34 МПа при соответствующих температурах).

Показания физико-механических свойств керамических образцов, полученных с использованием глины шлака доменного в качестве сырья в соотношении 50/50, в зависимости от температуры обжига свидетельствует о том, что предпочтительной температурой термообработки является 1050 °С. При этой температуре наблюдаются максимальные показания характеристик: водопоглощение – 11,8 %, усадка – 0,8 %, а прочность при сжатии – 22 МПа.

4.2.2 Процессы фазообразования при обжиге композиции, содержащей глину Верхового месторождения и шлак доменный

С целью исследования физико-химических процессов, объясняющих изменение описанных свойств, были проведены физико-химические исследования компонентных составов. Данные о температурах фазовых переходов были получены

с использованием дериватографического исследования. К исследованию представлена композиция, состоящая из глины и ШД в соотношении 80/20 масс.%. Такое соотношение было выбрано с целью сопоставления данных с предыдущим отходом – шламом газоочистки конвертерного производства.

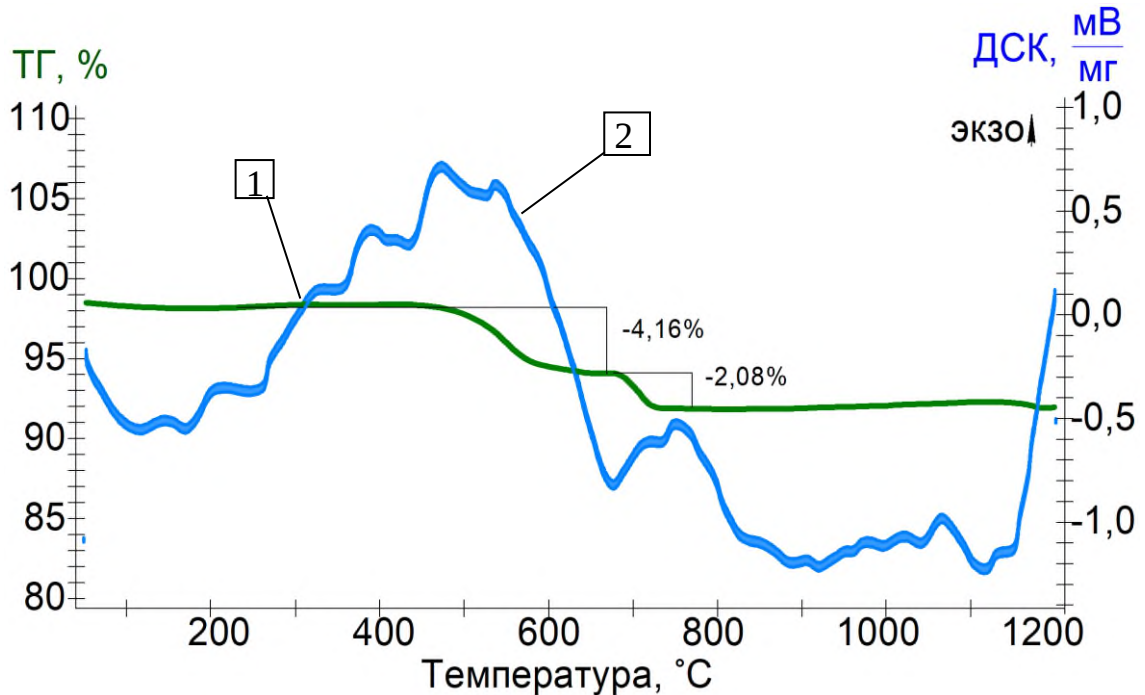


Рисунок 4.13 – Кривые термического анализа композиции:

глина – 80; шлак доменный – 20.

1 – термогравиметрия, 2 – дифференциальная сканирующая калориметрия

Анализ дериватограммы композиции из глины и шлака доменного в соотношении 80/20 (рисунок 4.13) свидетельствует о следующем: при температуре 100–150 °C наблюдается эндоэффект, характерный для удаления свободной воды; экзоэффект, наблюдаемый при температуре 410–580 °C характерен для выгорания органических включений, а также некоторого количества углерода; в промежутке 600–720 °C наблюдается эндоэффект, характеризующий потерю гидроксильных групп; 880–920 °C характеризуются декарбонизацией; при 1060–1080 °C наблюдается экзоэффект, характеризующий образование кристаллических фаз, предположительно – преобразование кварца.

Процессы, протекающие при нагреве композиции глины/шлака доменного 80/20, представлены в таблице 4.9.

Для подтверждения результатов ДТА был проведен РФА с целью идентификации основных фазовых преобразований.

Таблица 4.9 – Процессы, протекающие при обжиге композиции глины и шлака доменного

Вид термоэффекта	Температурный диапазон, °С	Процессы
Эндо	100–150	Удаление свободной воды
Экзо	410–650	Выгорание органических включений
Эндо	600–720	Потеря химически связанных ОН групп
Эндо	880–920	Процессы декарбонизации
Экзо	1060–1090	Модификация кварца

Результаты рентгенофазового анализа образцов с соотношением глины/ШД – 80/20 и 20/80 представлены на рисунке 4.14.

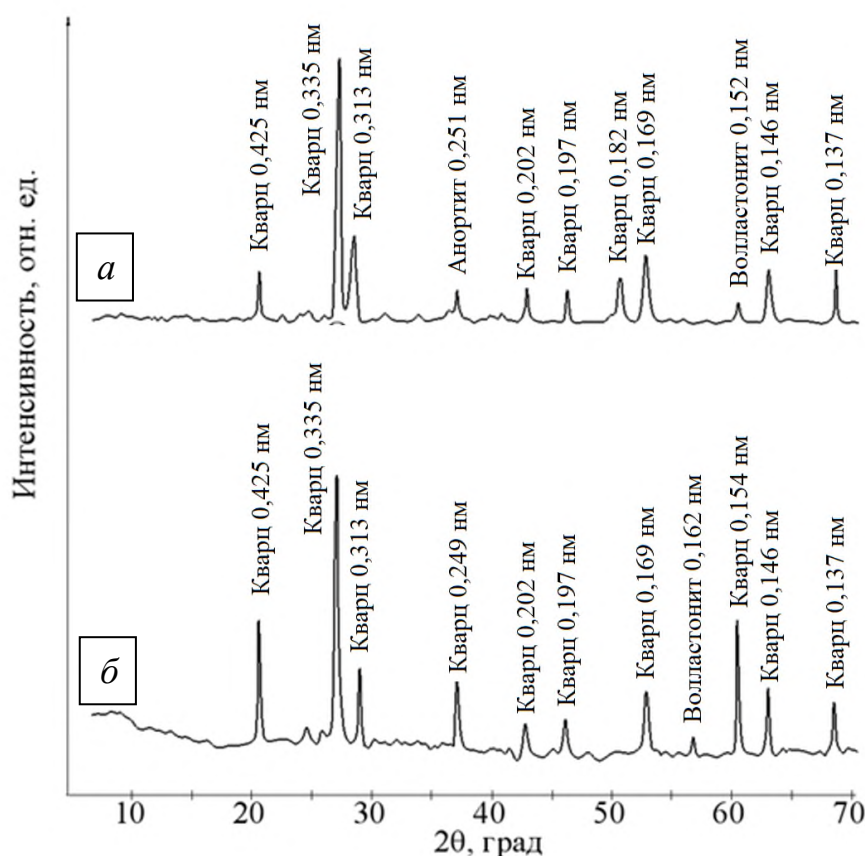


Рисунок 4.14. Рентгеновские дифрактограммы керамических образцов, обожженных при температуре 1050 °С:

а – содержание глины – 80, ШД – 20 масс. %;

б – содержание глины – 20, ШД 80 масс. %.

Рентгеновские дифрактограммы, представленные на рисунке 4.14, свидетельствуют о наличии различных фаз в исследуемых образцах. Образец с использованием ШД 20 масс. % (рисунок 4.13, а) имеет следующие фазы: кварц (SiO_2 : $d = 0,425$; $0,335$; $0,313$; $0,202$; $0,197$; $0,182$; $0,169$; $0,146$; $0,137$ нм), волластонит (CaSiO_3 : $d = 0,152$ нм), и анортит ($d = 0,251$ нм). В образце с использованием ШД 80 масс. % (рисунок 4.14, б) обнаружены следующие фазы: кварц (SiO_2 : $d = 0,425$; $0,335$; $0,313$; $0,249$; $0,202$; $0,197$; $0,169$; $0,154$; $0,146$; $0,137$ нм), и волластонит (CaSiO_3 : $d = 0,162$ нм).

Наиболее интенсивные фазы в данном случае – фазы кварца, в связи с тем, что химический состав шлака доменного представлен преимущественно SiO_2 (73,86 масс.%).

Таким образом, исходя из результатов проведенных исследований ДТА и РФА, можно сделать вывод о том, что полученные результаты исследований коррелируют друг с другом.

Результаты исследования рентгеновской дифрактограммы сырьевых материалов и обожженных композиций, полученных на их основе, представлены в таблице 4.10.

Таблица. 4.10 – Кристаллические фазы по данным рентгенофазового анализа в композиции глины и шлака доменного

Объект исследования	Наличие минералов									
	С Углерод	SiO_2 кварц	каолинит	гидрослоды	CaCO_3 кальцит	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Геленит	FeO вюстит	MgFe_2O_4 магнезиоферрит	CaSiO_3 волластонит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ анортит
Глина (сырье)		+	+	+	+					
Шлак доменный (сырье)	+	+				+	+	+	+	
Продукт обжига композиции		+							+	+

Количественный анализ исследуемой обожженной композиции с содержанием глины (80 масс.%) и ШД (20 масс.%) показал наличие фаз кварца (71 %), анортита (13 %), волластонита (1 %). В продукте обжига композиции с наличием 80 масс.% ШД установлены фазы: кварц (78 %), анортит (8 %), волластонит (5 %), герцинит (3 %).

С целью исследования влияния преимущественного образования кварца в композиции, был проведен микроструктурный анализ.

Микроструктурный анализ обожженного образца, полученного с использованием глины 80 масс.%, шлака доменного 20 масс.%, представлен на рисунке 4.15.

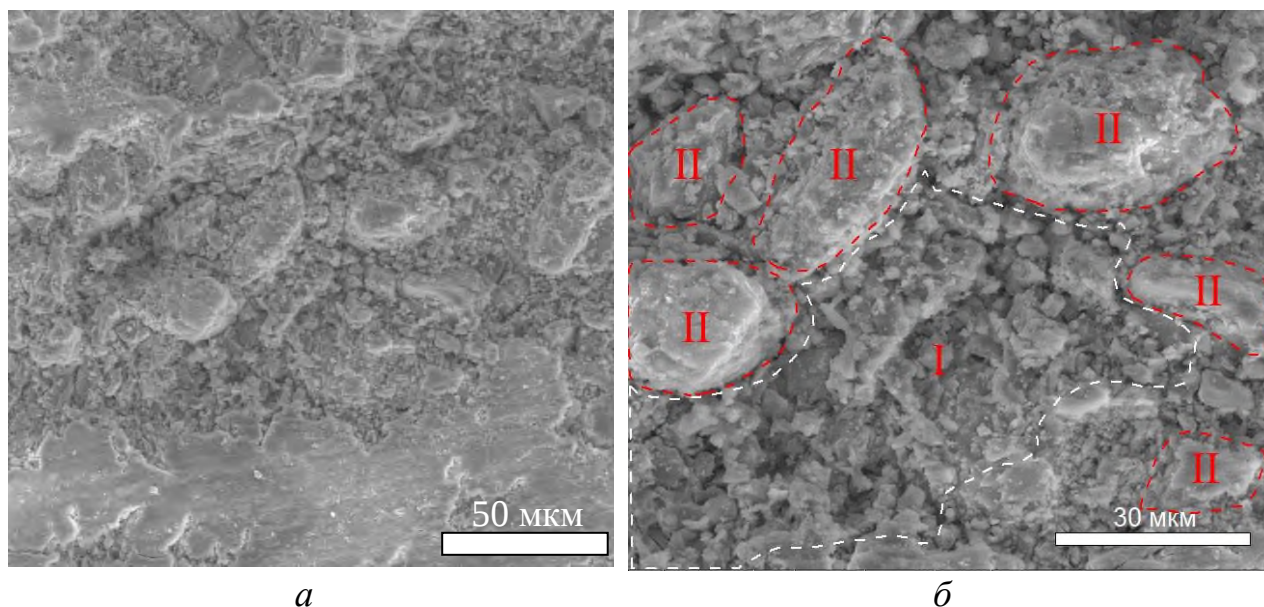


Рисунок 4.15 – Микрофотографии обожженных керамических образцов с использованием глины (80 масс.%) и шлака доменного (20 масс.%)
а – 1500х, б – 3000х

Данные микроструктурного анализа свидетельствуют о том, что структура обожженного материала с использованием шлака доменного не претерпевает значительных изменений в сравнении с контрольным. Структура поверхности обожженного образца с использованием глины и шлака доменного представлена зернами кварца (I) и конгломератами, сформированными этими зернами (II).

Дополнительно подкрепить данные, полученные с помощью РФА и СЭМ, позволяет элементный анализ, представленный на рисунке 4.16.

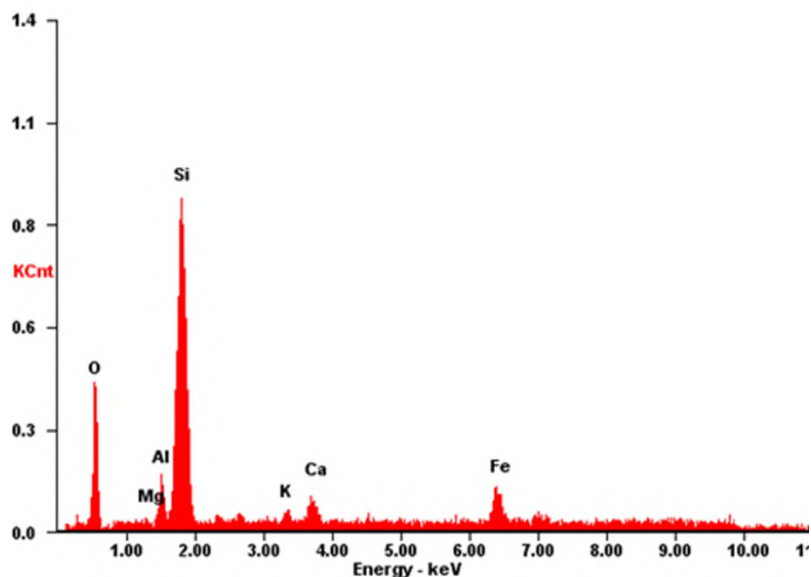


Рисунок 4.16 – Элементный анализ продукта обжига композиции глины (80 масс.%) и шлака доменного (20 масс.%).%

Элементный анализ (рисунок 4.16) обожженной композиции глины и шлака доменного в соотношении 80/20 масс.% представлен Si, O, Al, Fe, Ca. Результаты анализа согласуются с полученными ранее данными.

Подводя итог по использованию шлака доменного в качестве сырья при получении строительной керамики, следует, что данный вид сырья позволяет получать керамические изделия, фазовый состав которых представлен кварцем и незначительным количеством анортита и волластонита. Количество кальцийсодержащих соединений в шлаке доменном не позволяет получать необходимого количества анортита в фазовом составе изделия. Использование шлака доменного не удовлетворяет целям исследовательской работы, однако, позволяет получать керамические изделия с прочностью при сжатии до 22 МПа.

4.3.1 Подбор и обоснование составов для получения керамических материалов содержащей глинистое сырье Верхового месторождения и шлам газоочистки доменного производства и подбор режима обжига композиций

В сравнении с предыдущим сырьем – шлаком доменным, который отличается содержанием CaO 3,49 масс.%, шлам газоочистки доменного производства (ШГД) содержит CaO в количестве 6,29 масс.%. Для определения пригодности использования ШГД в композициях с глиной для получения анортитовой строительной керамики был проведен комплекс исследований, направленных на получение данных о химическом составе сырьевых компонентов и их композиций; поведения сырьевых компонентов и их композиций при обжиге; процессов фазообразования в композициях.

Образование анортитовой фазы, как утверждалось ранее, при температурном воздействии на представленные образцы возможно в случае увеличения содержания оксидов CaO , и Al_2O_3 .

Таблица 4.11 – Химический состав компонентных шихт с использованием глины и шлама газоочистки доменного производства

Содержание шлама газоочистки доменного/глины, масс. %	Содержание элементов, масс. %							
	C	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	ппп
10/90 (ШГД–1)	3,05	61,10	12,30	3,40	2,88	0,65	4,08	8,78
20/80 (ШГД–2)	6,09	58,15	12,49	3,72	2,78	1,29	3,62	8,49
30/70 (ШГД–3)	9,14	55,20	12,69	4,04	2,69	1,94	3,17	8,20
40/60 (ШГД–4)	12,18	52,25	12,88	4,36	2,59	2,59	2,72	7,91
50/50 (ШГД–5)	15,23	49,30	13,08	4,69	2,50	3,24	2,27	7,63
60/40 (ШГД–6)	18,27	46,34	13,27	5,01	2,40	3,88	1,81	7,34
70/30 (ШГД–7)	21,32	43,39	13,47	5,33	2,31	4,53	1,36	7,05
80/20 (ШГД–8)	24,36	40,44	13,66	5,65	2,21	5,18	0,91	6,76
90/10 (ШГД–9)	27,41	37,49	13,86	5,97	2,12	5,82	0,45	6,47
100/0 (ШГД–10)	30,45	34,54	14,05	6,29	2,02	6,47	0,00	6,18

С целью установления возможности образования анортита в составе керамики были просчитаны химические составы компонентных шихт с различным

содержанием ШГД с интервалом 10 масс.%. Результаты расчета представлены в таблице 4.11.

Из таблицы 4.11 следует, что в композициях с вводом ШГД повышается содержание Al_2O_3 с 12,30 до 14,05 масс. %, CaO – с 3,40 до 6,29 масс. %, а содержание SiO_2 снижается с 61,10 до 34,54 масс. %, суммарное количество железистых оксидов FeO и Fe_2O_3 меняется с 4,72 до 6,47 масс.%, а количество углерода значительно возрастает с 3,05 до 30,45 масс. %.

Образование анортита тесно связано с химическим составом компонентной шихты, а, как следует из таблицы 4.11, химический состав шлама газоочистки доменного отличается тем, что содержит оксиды CaO , Al_2O_3 , и SiO_2 . Эти оксиды являются ключевыми при образовании фазы анортита. В связи с чем дальнейшие исследования направлены на установление возможности получения анортитовой керамики на основе компонентной смеси, состоящей из глины Верхового месторождения и шлама газоочистки доменного (ШГД).

Для определения компонентных точек на диаграмме состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, путей кристаллизации расплавов расчетных составов, данные по химическому составу компонентной смеси, представленные в таблице 4.11, пересчитаны на трехкомпонентную систему $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и представлены в таблице 4.12.

Представленные в таблице 4.12 данные, демонстрируют увеличение количество оксидов CaO (до 19,73 масс.%) и Al_2O_3 (до 32,27 масс.%), и одновременное снижение SiO_2 (до 48,00 масс.%) при вводе ШГД в состав шихты, что позволит сместить фигуративные точки компонентных составов в центр диаграммы состояний к области анортита, в связи с чем увеличивается и вероятность его образования. Полученные данные представлены на рисунке 4.17. Отношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ в композициях варьируется от 1:2:7,5 (при содержании ШГД в композиции 10 масс.%) до 1:2:2,5 (при содержании ШГД в композиции 100 масс.%).

Таблица 4.12 – Химический состав компонентных шихт, пересчитанный на трехкомпонентную систему $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Содержание отхода шлама газоочистки доменного/глина, масс. %	Содержание оксида, масс. %		
	CaO	Al_2O_3	SiO_2
10/90	9,56	18,95	71,48
20/80	10,75	20,51	68,74
30/70	11,92	22,04	66,04
40/60	13,08	23,56	63,36
50/50	14,22	25,06	60,72
60/40	15,35	26,53	58,12
70/30	16,46	28,00	55,54
80/20	17,57	29,44	53,00
90/10	18,65	30,87	50,48
100/0	19,73	32,27	48,00

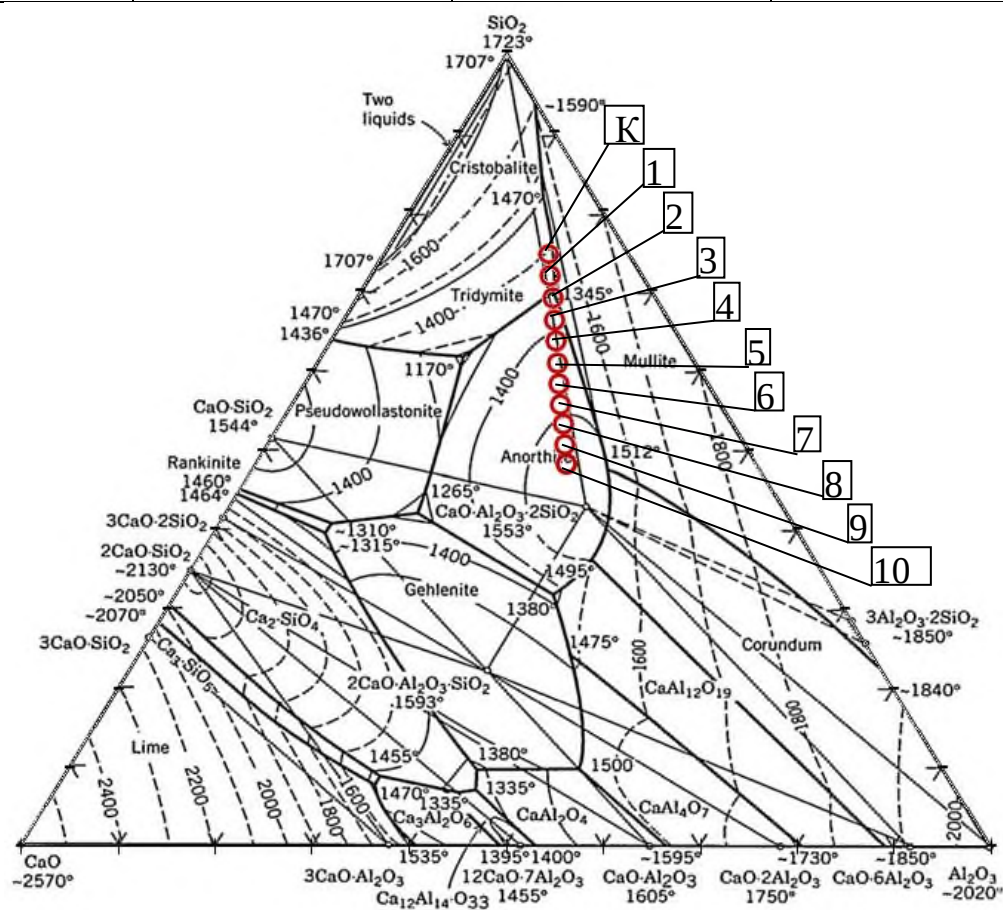


Рисунок 4.17 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

К – без использования ШГД; 1 – содержание ШГД 10 масс.%; 2 – содержание ШГД 20 масс.%; 3 – содержание ШГД 30 масс.%; 4 – содержание ШГД 40 масс.%; 5 – содержание ШГД 50 масс.%; 6 –

содержание ШГД 60 масс.%; 7 – содержание ШГД 70 масс.%; 8 – содержание ШГД 80 масс.%; 9 – содержание ШГД 90 масс.%; 10 – содержание ШГД 100 масс.%

Составы, содержащие 0 – 20 масс.% ШГД, имеют точку эвтектики 1170 °С на границах полей кристаллизации тридимит-анортит-волластонит, и кристаллизация этих составов будет происходить в соответствующем порядке. Постепенный ввод ШГД обеспечивает попадание фигуративных точек компонентного состава с его содержанием 20 – 100 масс. % в область кристаллизации анортита. Точка эвтектики для этих составов будет аналогичной – 1170 °С.

В интересующей нас области фигурируют температуры плавления 1345 – 1553 °С. Поэтому целесообразно было изучать поведение смесей при нагреве до этих точек. Для данных составов были построены кривые плавкости, представленные на рисунке 4.18.

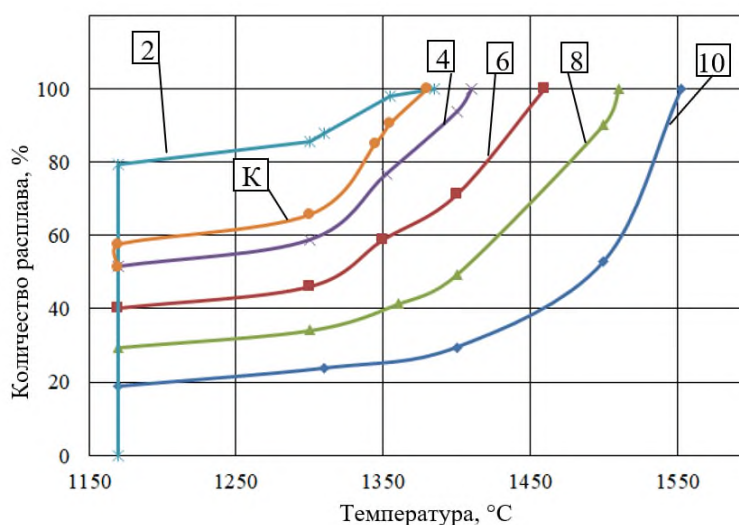


Рисунок 4.18 – Кривые плавкости композиций

К – без использования ШГД; 2 – содержание ШГД 20 масс.%; 4 – содержание ШГД 40 масс.%; 6 – содержание ШГД 60 масс.%; 8 – содержание ШГД 80 масс.%; 10 – содержание ШГД 100 масс.%

Как видно из рисунка 4.18, температура образования первичного расплава составляет 1170 °С для всех исследуемых составов. После чего наблюдается следующая зависимость: количество образуемого расплава при равных температурах снижается с увеличением количества шлама газоочистки доменного в составе шихты. Максимальное количество первичного расплава наблюдается у

состава 2 (79 %) и 4 (52 %) соответственно. Эти составы являются наиболее спекаемыми.

Чтобы оценить влияние температуры обжига на композицию, содержащую глину и шлам газоочистки доменного производства были изготовлены образцы с содержанием сырьевых компонентов 50/50 масс.%. Исследование влияния температуры на физико-механические свойства керамических образцов, полученной на основе композиции глины (50 масс.%) и шлама газоочистки доменного производства (50 масс.%) представлены на рисунке 4.19:

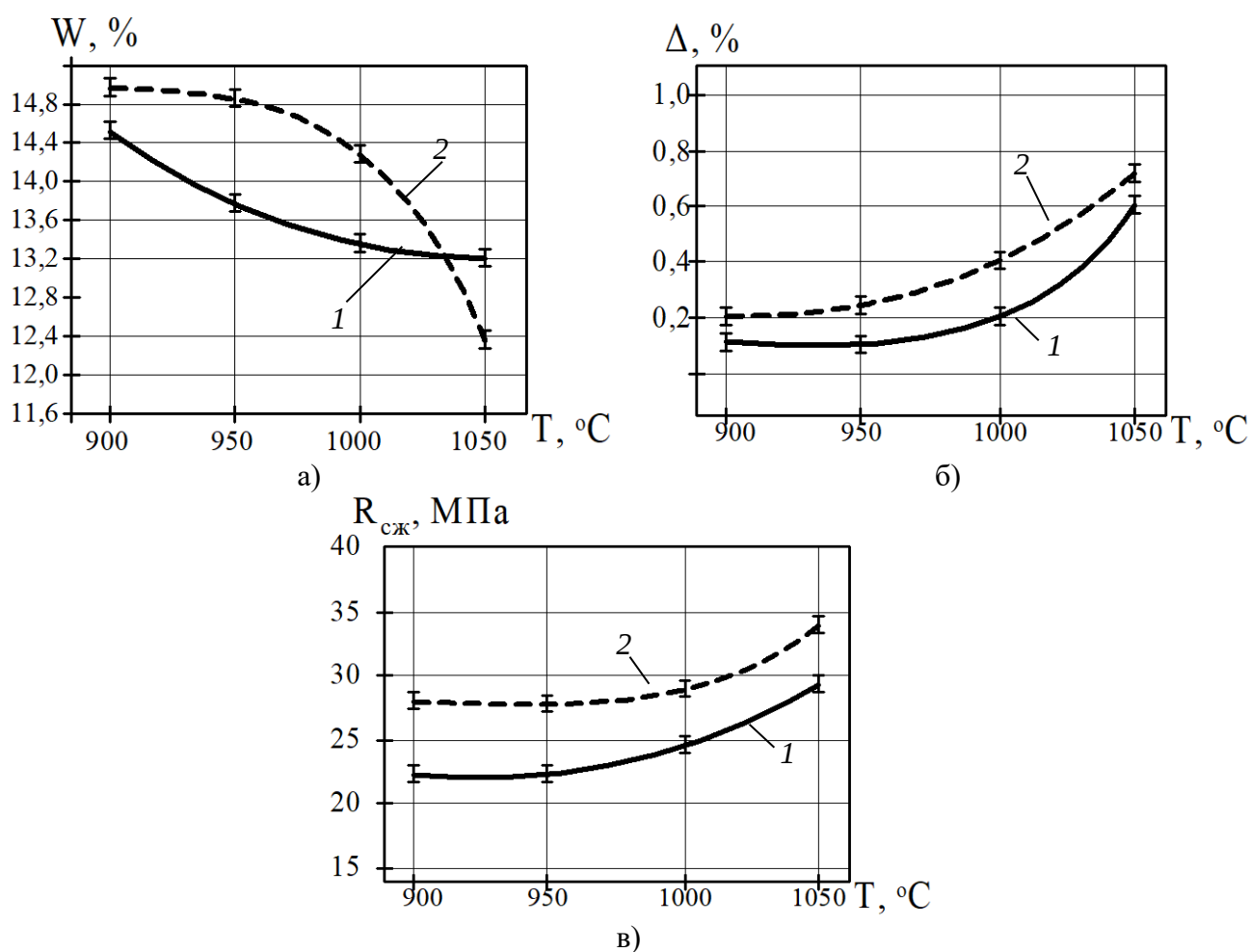


Рисунок 4.19 – Зависимость физико-механических свойств образцов, полученных из композиции глины (50 масс.%) и шлама газоочистки доменного (50 масс.%) от температуры обжига:

а) – изменение водопоглощения; б) – прочности при сжатии; в) – изменение усадки.

1 – композиция; 2 – контрольный образец

Снижение водопоглощения наблюдается с поднятием температуры с 14,5 до 13,2 %. Что свидетельствует об увеличении количества замкнутых пор. Усадка образцов с увеличением температуры обжига претерпевает положительный рост 0,11 до 0,6 %. Что связано с действием адгезионных сил и сил поверхностного натяжения между образующимся первичным расплавом и не расплавившимися частицами шихты. Прочность при сжатии у исследуемых образцов также зависит от температуры обжига, и увеличивается с повышением температуры на 22 %. Повышение прочности связано с увеличением количества первичного расплава, а также с возможностью образования новых фаз при повышенной температуре, которые из-за особенностей своей кристаллической структуры позволяют улучшить прочностные свойства.

Анализ физико-механических свойств продукта обжига композиций глины и ШГД показал, что оптимальной температурой обжига является 1050 °С. Показатели, представленные на рисунке 4.19, позволяют рекомендовать полученные составы для производства строительной продукции и соответствуют требованиям регламентирующих документов.

4.3.2 Процессы фазообразования при обжиге композиции, содержащей глину Верхового месторождения и шлам газоочистки доменного производства

Так как композиция глины и ШГД содержит довольно широкий спектр химических элементов, определить, какие физико-химические процессы (фазовые переходы и превращения) происходят при нагреве такой шихты с использованием комплекса физико-химических исследований. В соответствии данными, представленными на рисунке 4.17, композиция глины – 80 масс.% и ШГД – 20 масс.% при нанесении ее на диаграмму состояния попадает в область кристаллизации анортита, а при содержании ШГД в композиции свыше 80 масс. % точки состава переходят в область кристаллизации гибонита. В связи с чем дальнейшее исследование проводилось с использованием этих составов, как характерных в соответствии с поставленной целью – образованием анортита.

Композиция 80/20 глины и ШГД исследовалась с использованием ДТА, результаты которого представлены на рисунке 4.20.

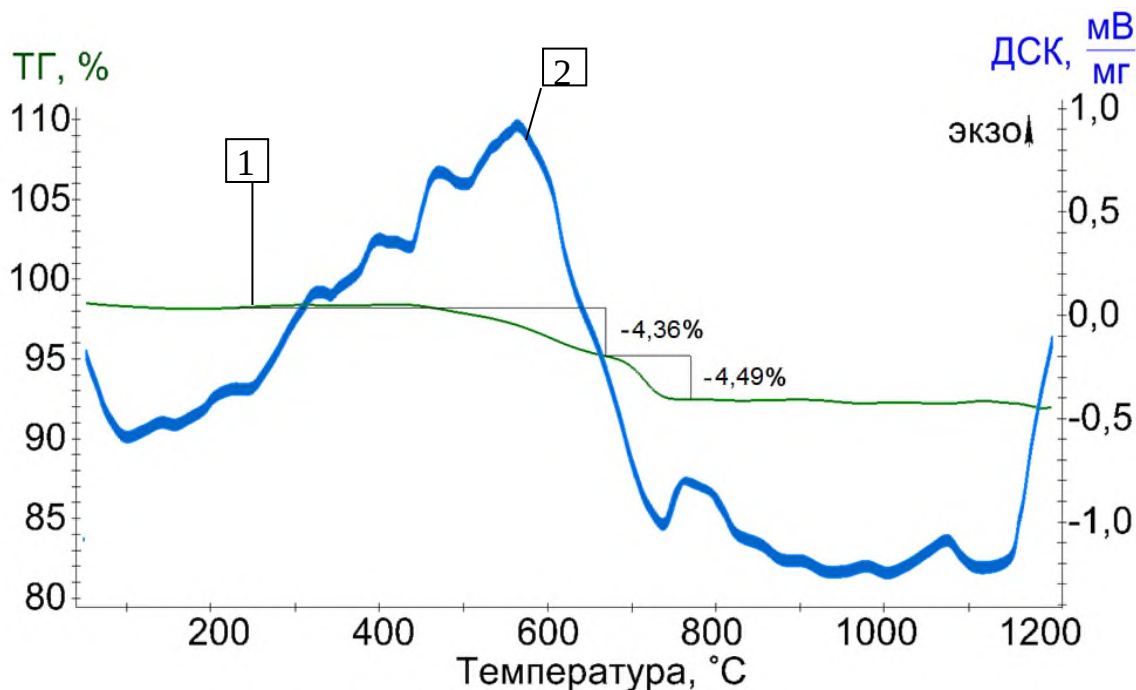


Рисунок 4.20 – Термогравиметрическая кривая композиции:

глина – 80 масс.%; шлам газоочистки доменный – 20 масс.%

1 – термогравиметрия, 2 – дифференциальная сканирующая калориметрия

Дериватограмма композиции из глины и шлама газоочистки доменного в процентном соотношении 80/20 (рисунок 4.20) показывает следующие характерные термоэффекты: при температуре 90–120 °C наблюдается потеря свободной воды; реакция при температуре 430–450 °C характерна для потери гидроксильных групп. В процессе нагрева шихты в интервалах температур 450–650 °C наблюдается потеря массы 4,36 масс. % вследствие выгорания органических и углеродистых включений. А дальнейшая потеря массы 4,49 масс. % при температуре 930–950 °C связана с декарбонизацией. Экзотермический эффект, наблюдаемый при температуре 1060 °C, характеризует полиморфные превращения SiO_2 , образование кристаллических фаз.

Основные термоэффекты, происходящие при нагреве композиции глины (80 масс.%) и шлама газоочистки доменного производства (20 масс.%) представлены в таблице 4.13.

Основными реакциями из представленных на рисунке 4.20 являются реакции выгорания органических включений и углерода в диапазоне температур 450-650 °С, и свыше 1070 °С реакций модификации кварца и фазообразования, предположительно, волластонита и анортита. С целью подтверждения полученных данных о процессах фазообразования использовался РФА.

Таблица 4.13 – Процессы, происходящие при нагреве композиции глины и шлама газоочистки доменного

Вид термоэффекта	Температурный диапазон, °С	Процессы
Эндо	90–120	Удаление свободной воды
Эндо	430–450	Потеря гидроксильных групп монтмориллонита
Экзо	450–650	Выгорание органических включений
Эндо	710–740	Процессы потери гидроксильных групп
Эндо	930–950	Процессы декарбонизации
Экзо	1060–1080	Модификация кварца, образование кристаллических фаз

Таким образом, основными реакциями из представленных на рисунке 4.20 являются реакции выгорания органических включений и углерода в диапазоне температур 450-650 °С, и свыше 1070 °С реакций модификации кварца и фазообразования, предположительно, волластонита и анортита. С целью подтверждения полученных данных о процессах фазообразования использовался РФА.

Исследование проводилось на образцах с различным содержанием ШГД в шихте – 20 масс. % и 80 масс. %. Результаты рентгенофазового анализа образцов представлены на рисунке 4.21.

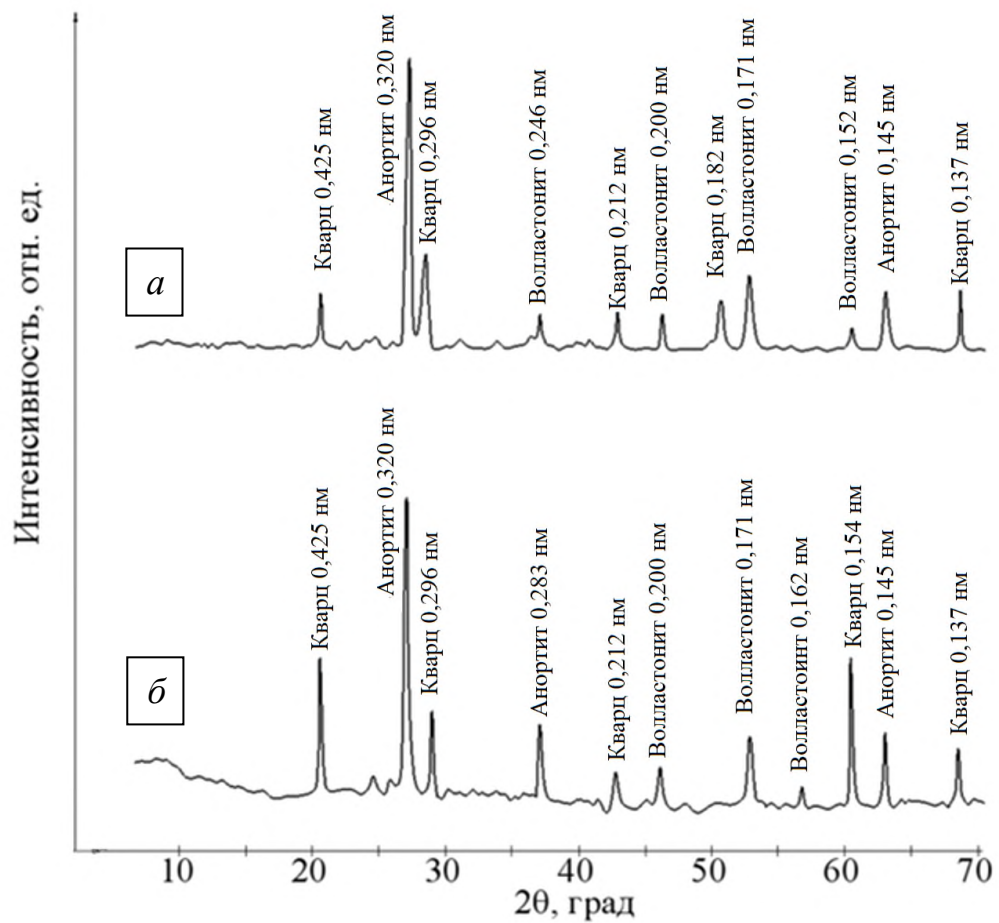


Рисунок 4.21 – Рентгеновские дифрактограммы керамических образцов, обожженных при температуре 1050 °С составов: а – содержание глины – 80, ШГД – 20 масс. %;

б – содержание глины – 20, ШГД 80 масс. %;

Данные рентгенограммы (рисунок 4.21) керамического изделия с использованием в составе глины 80 масс. % и ШГД 20 масс. % (рисунок 4.21, а) показывают наличие основных фазы: кварца (SiO_2 : $d = 0,425; 0,296; 0,212; 0,182; 0,137$ нм), рефлексов анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $d = 0,320; 0,145$ нм) и волластонита ($d = 0,246; 0,200; 0,171; 0,152$ нм). Увеличение содержания ШГД до 80 масс. % (рисунок 4.21, б) приводит к увеличению интенсивности и количества рефлексов анортита ($d = 0,320; 0,283; 0,145$ нм), уменьшению количества рефлексов волластонита ($d = 0,200; 0,171; 0,162$ нм).

Результаты исследования рентгеновской дифрактограммы сырьевых материалов и обожженных композиций, полученных на их основе, представлены в таблице 4.14.

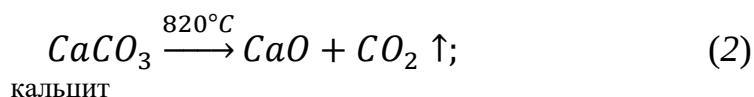
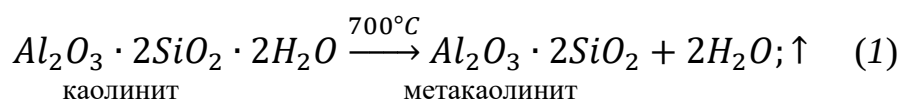
Таблица. 4.14 – Кристаллические фазы по данным рентгенофазового анализа в композиции глины и шлака газоочистки доменного

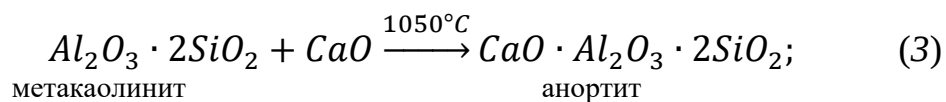
Объект исследования	Наличие минералов								
	С Углерод	SiO ₂ кварц	гидрослюда	CaCO ₃ кальцит	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ Геленит	FeO вюстит	Fe ₂ O ₃ гематит	CaSiO ₃ волластонит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ анортит
Глина (сырье)		+	+	+					
ШГД (сырье)	+	+		+	+	+	+		
Продукт обжига композиции		+						+	+

Таким образом, полученные с помощью ДТА и РФА данные свидетельствуют о том, что результаты исследований не противоречат друг другу.

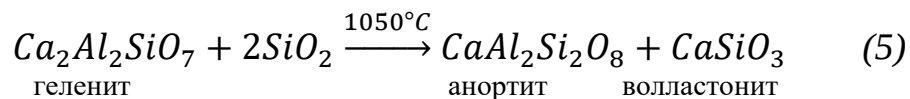
Количественный анализ исследуемой обожженной композиции с содержанием глины (80 масс.%) и ШГД (20 масс.%) показал наличие фаз кварца (61 %), анортита (15 %), волластонита (1 %), герцинита (7 %), и фаялита (2 %). В продукте обжига композиции с наличием 80 масс.% ШГК установлены фазы: кварц (39 %), анортит (16 %), волластонит (4 %), фаялит (8 %) и герцинита (28 %).

Анализируя полученные данные, можно представить процессы, происходящие при обжиге композиции, содержащей глину и ШГД в соотношении 80/20 масс. %, в виде следующих реакций: образования метакеолинита (1), декарбонизации (2) и синтеза анортита (3):





анортит и волластонит образуются из свободного кварца и геленита:



Микроструктурный анализ обожженного образца, полученного с использованием глины 80 масс.% и ШГД 20 масс.%, представленный на рисунке 4.22.

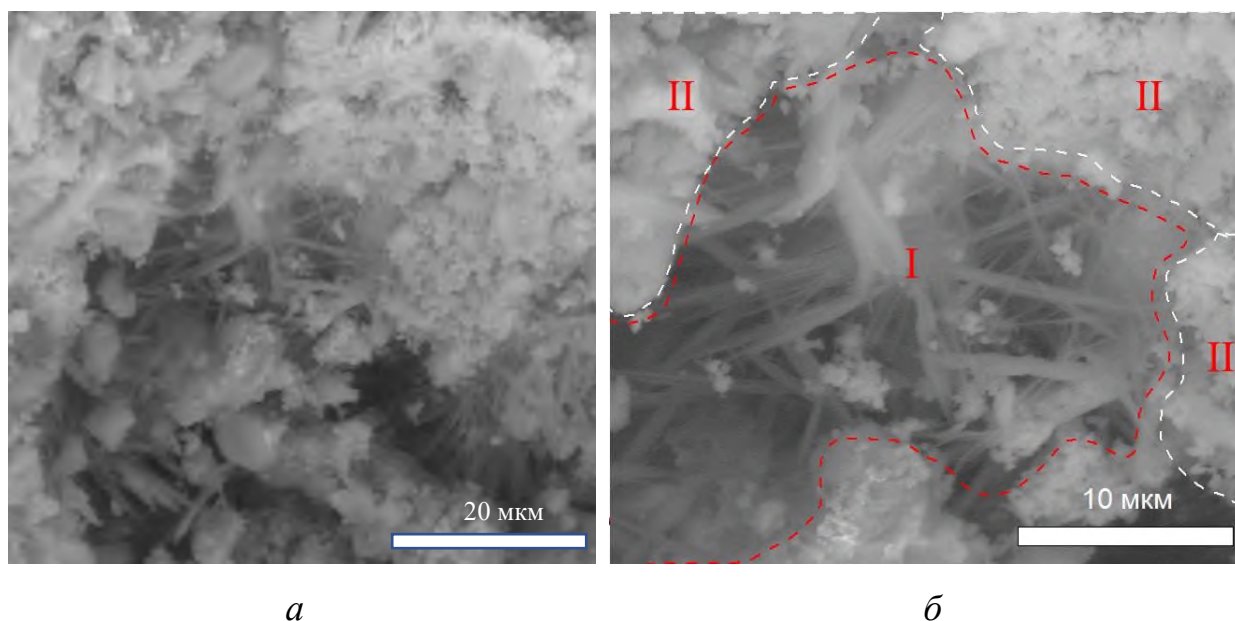


Рисунок 4.22 – Микрофотографии структуры продукта обжига композиции глины (80 масс.%) и шлама газоочистки доменного (20 масс.%)

а – 1500х, б – 3000х

Анализ микроструктуры образца с использованием ШГД (рисунок 4.22 а, б) показывает наличие игольчатой структуры в порах керамического образца. Структура имеет четко выраженный центр кристаллизации (центр области I), от которого наблюдается рост кристаллов, контактируя с агломератами кварца (II). Эти кристаллы имеют игольчатую форму, характерную для волластонита. На рисунке 4.22, б можно наблюдать и кристаллы анортита, тесно связанные с волластонитом, которые, как отмечалось на рисунке 4.8, врастают в кварцевые конгломераты.

Дополнительно область, представленная на рисунке 4.22, б, была исследована с помощью энергодисперсионного анализа. Анализ позволил установить элементный состав поверхности, результаты которого приложены на рисунке 4.23.

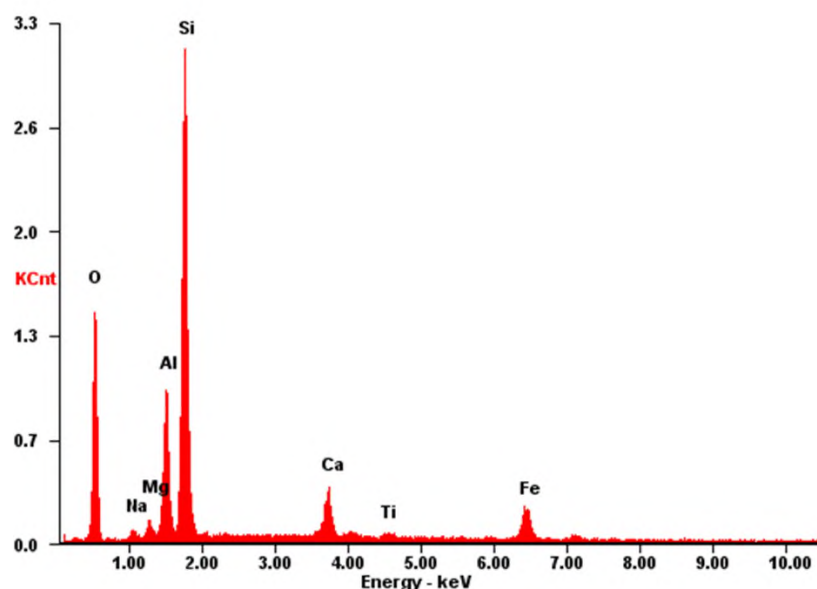


Рисунок 4.23 – Элементный анализ продукта обжига композиции глины (80 масс.%) и шлама газоочистки доменного (20 масс.%)

Как следует из рисунка 4.23, основными элементами, представляющими поверхность керамического образца, являются Si, O, Al, Ca, Fe. Что хорошо согласуется с данными о фазовом составе данной композиции.

Проведенные исследования показали, что введение ШГД в состав керамической шихты приводит к образованию волластонита и анортита, которые, контактируя друг с другом, образуют керамический каркас, взаимодействующий с зернами кварца, что обеспечивает показатель прочности при сжатии до 29 МПа.

Данные, полученные на основании проведенных исследований трех видов отходов, отличающихся содержанием CaO от 3,93 до 20,91 масс.%, в композиции с глиной показали, что с точки зрения образования анортита, предпочтительным является использование в составе шихты отхода ШГК, из-за наибольшего содержания в нем CaO (20,91 масс.%). Помимо этого, важным фактором в процессах спекания керамики на основе этого отхода является наличие

суммарного содержания оксидов FeO и Fe₂O₃, (35,68 масс.%), что снижает температуру спекания композиции на 82 °С. В то же время отход ШГД содержит 9,93 % CaO, однако, судя по дифрактограммам полученных с его использованием образцов, данное количество оксида кальция приводит к образованию анортита и волластонита. Отход ШД, имея в составе 3,93 масс.% CaO и 83,25масс. % SiO₂ для получения на его основе анортитсодержащей строительной керамики не целесообразен, в таких образцах наблюдается по большей части наличие кварца, однако показатели прочности у данных образцов являются удовлетворительными и позволяют использовать такие материалы в строительстве.

Выводы по 4-ой главе:

1. Использование шлама газоочистки конвертерного в составе керамической шихты обеспечивает содержание CaO 4,21–14,33 (5,16–20,84 на прокаленное вещество) масс. %, при этом соотношение CaO:Al₂O₃:SiO₂ варьируется соответственно от 1:2:7 до 1:2:1. Фазовый состав керамических образцов с использованием ШГК представлены: кварцем, анортитом и волластонитом. При этом происходит образование железистого анортита Fe₂Al₂Si₂O₈. Структура обожженной композиции, состоящей из глины и ШГК 20 масс.%, представлена агломератами, сформированными кристаллами кварца, находящимися в керамической матрице и внедренными в нее кристаллами анортита и волластонита. Эти области сформированы удлиненно-призматическими кристаллами анортита размером 5–20 мкм и игольчатыми кристаллами волластонита размерами 5–25 мкм. Входящие в состав ШГК железосодержащие компоненты облегчают процесс образования жидкой фазы, снижая температуру образования первичного расплава. Происходит обволакивание кристаллов анортита и частиц кварца стеклофазой, образуя монолитную структуру. Эти явления способствуют повышению прочностных свойств керамического материала. Керамические образцы, содержащие 50 масс.% ШГК, обожженные при температуре 1050 °С имеют следующие показатели

физико-механических свойств: прочность при сжатии – 38 МПа, водопоглощение – 12,1 %, и линейной усадки – 0,45 %.

2. Использование шлака доменного производства в составе керамической шихты обеспечивает содержание CaO 3,12 – 3,29 (3,96–3,93 на прокаленное вещество) масс.%, при этом соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ варьируется от 1:2:9 до 1:0,5:13. Фазовый состав керамического образца с использованием ШД в шихте представлен следующими фазами: кварц, волластонит, а также малым количеством анортита. Структура композиции с использованием ШД 20 масс.% представлена кристаллами кварца размерами 2–10 мкм и конгломератами кварцсодержащих соединений размерами до 35 мкм. Преимущественное количество SiO_2 (83,25 масс. %) и недостаточное количество CaO (4,39 масс. %) в отходе ШД не позволяет образовываться анортиту и воолластониту, о чем свидетельствуют рентгенофазовый анализ и отсутствие их кристаллов на микрофотографиях. Физико-механические свойства керамического образца, обожженного при температуре 1050 °С, составляют: водопоглощение – 11,8 %; прочность при сжатии – 22 МПа, линейная усадка – 0,8 %.

3. Использование шлама газоочистки доменного производства в составе керамической шихты обеспечивает содержание CaO 3,401–6,29 (4,56–9,93 на прокаленное вещество) масс.% при соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ в композициях варьирующемся от 1:2:7,5 (при содержании ШГД в композиции 10 масс.%) до 1:2:2,5. Фазовый состав обожженного керамического кирпича с использованием в шихте ШГД представлен кварцем, анортитом и волластонитом. Структура, образуемая при обжиге керамической шихты с использованием ШГД 20 масс.% показывает наличие игольчатой структуры в керамическом образце. Структура имеет выраженный центр кристаллизации игл, которые разрастаются от центра во всех направлениях, контактируя с агломератами кварца. Такая игольчатая структура характерна для волластонита, что согласуется с данными РФА. Также на снимке можно наблюдать кристаллы анортита, которые врастают в кварцевые конгломераты и образуют связанный скелет в керамическом материале.

Композиция, состоящая из глины и ШГД в соотношении 1:1 и обожженная при температуре 1050°C имеет следующие показатели физико-механических свойств: прочность при сжатии – 29 МПа, водопоглощение – 13,2 %, а линейная усадка – 0,6 %.

5. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ С АНОРТИТОВОЙ ФАЗОЙ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ГЛИНЫ И КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО НЕПЛАСТИЧНОГО СЫРЬЯ

При разработке технологии получения керамических строительных материалов необходимо было предусмотреть технологические переделы, касающиеся использования непластичного сырья в составе шихты, которые могут потребовать незначительных доработок в технологическом цикле получения керамического кирпича. Технологические параметры позволяют осуществить выбор способа формования, а также могут потребовать незначительных доработок в технологической линии производства. Согласно проведенным исследованиям (главы 3 и 4), такие керамические материалы обладают повышенными эксплуатационными качествами: прочностью при сжатии (до 38 МПа), пониженной плотностью (до 1700 кг/м³); и водопоглощением (до 10 %). Разработка технологии получения строительной керамики с использованием в составе шихты отходов металлургического производства требует подбора компонентных составов, технологического режима и исследование свойств полученных изделий.

5.1 Обоснование и выбор компонентных составов

В производстве керамических материалов компонентный состав имеет определяющую роль, влияющую на свойства изделия. Свойства строительной керамики и область ее применения зависят от вида используемых материалов и от их соотношения в составе шихты. В связи с чем далее в работе будут исследованы физико-механические свойства строительной керамики в зависимости от количества глины и вида техногенного отхода.

Исследуемое в работе вторичное сырье образуется в металлургической отрасли, как было указано ранее, в виде отходов: шлама газоочистки конвертерного производства (ШГК), шлака доменного (ШД) и шлама газоочистки

доменного производства (ШГД). Данные отходы образуются при выплавке чугуна и стали. После чего они сбрасывается в шламонакопители, где осуществляется их хранение.

Шламохранилище представляет собой котлован, частично заполненный отходами, образуемыми в результате разных технологических процессов. Площадь таких котлованов достигает 34 Га, а объем – 1,5 млн. м³. В связи с чем они имеют разный химический и минералогический состав. Накопление отходов, как и плавление стали и чугуна, происходит непрерывно. Поэтому перед металлургическими предприятиями стоит задача по утилизации этих отходов с целью улучшения экологической обстановки.

Ранее в главе 4 были исследованы физико-химические свойства, такие как кривые плавкости, фазовый состав и микроструктура, а также физико-механические свойства композиций глины и металлургического отхода: усадка, водопоглощение и прочность при сжатии, на основании которых в данной главе разработаны составы компонентных шихт для получения керамического кирпича. Было установлено, что количество СаО в составе шихты влияет на количество образующегося анортита при обжиге изделия. Лабораторные образцы строительной керамики изготавливались из составов, в которых использовались непластичные сырьевые материалы: шлам газоочистки конвертеров, шлак доменный и шлам газоочистки домн в соотношениях, представленных ранее в главе 4, с шагом введения металлургических отходов 10 масс. %.

5.2 Технология получения керамического кирпича с анортитовой фазой

В процессе получения керамического кирпича с анортитовой фазой были реализованы следующие технологические этапы: помол сырья, гомогенизация, сушка и обжиг.

В своем исходном состоянии непластичное сырье имеет различный химический и гранулометрический состав в пределах одного шламохранилища, что является нежелательным фактором в производстве керамики. С целью усреднения химического состава и увеличения реакционной способности была

осуществлена механическая активация сырья с применением помола в шаровой вращающейся мельнице ШЛМ-5. Этот процесс осуществлялся до тех пор, пока фракционный состав 80 масс.% сырья не составлял 80 – 100 мкм .

Далее смесь гомогенизировалась в сухом виде в различных соотношениях и затворялась водой в количестве 15% от общей массы сырья. Затворенная смесь выдерживалась 24 часа. Следующий этап – формование.

По технологии производства формовочная масса подготавливалась в виде пресс-порошка влажностью 8 — 12%; формовка изделия осуществлялась на гидравлическом прессе ПСУ-50 при давлении 25 МПа.

Важной задачей стал подбор режима сушки. В течение первых 4 часов идет постепенный прогрев изделия. Далее идет длительная термическая выдержка в течение 16 часов. После чего следует этап обжига.

При обжиге, так же, как и при сушке, необходимо подобрать оптимальный режим. Чрезмерно быстрый нагрев может сопровождаться разбуханием кирпича, излишне высокая температура может вызвать пережог, при котором кирпич имеет повышенную плотность и теплопроводность, а недостаточная температура обжига может вызвать недожог, при котором кирпич обладает низкой морозостойкостью и при насыщении водой теряет прочность. Поэтому был подобран оптимальный режим обжига в электропечи СНОЛ 12/16. Максимальная температура обжига составила 1050 °С. Подробный график представлен на рисунке 5.1.

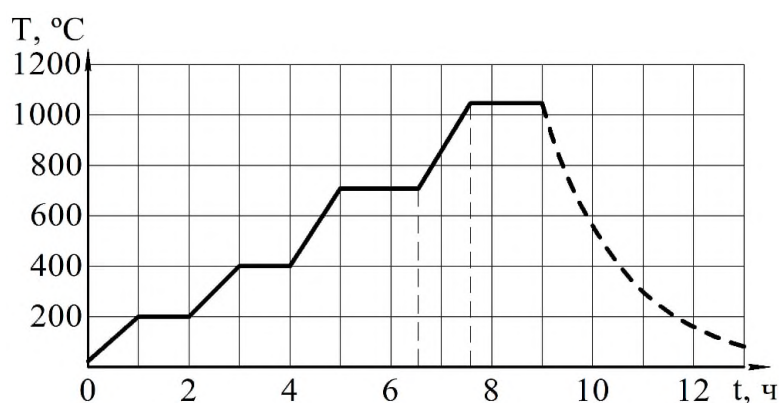


Рисунок 5.1 – График обжига образцов керамики

Из данных графика следует, что в течение 4 часов происходит досушка с плавным подъемом температуры до 400 °С. Далее идет более интенсивный подъем температуры до 750 °С и изотермическая выдержка в течение 1,5 ч. В этом периоде идет дегидратация шихты и удаление химически связанной воды, что согласуется с данными дифференциально-термического анализа (глава 3). На следующем этапе обжига температура повышается до 1050 °С, происходит образование новых фаз: анортита, железистого анортита, волластонита, и кварца.

На основании описанной технологии предложена следующая технологическая схема, представленная на рисунке 5.2.

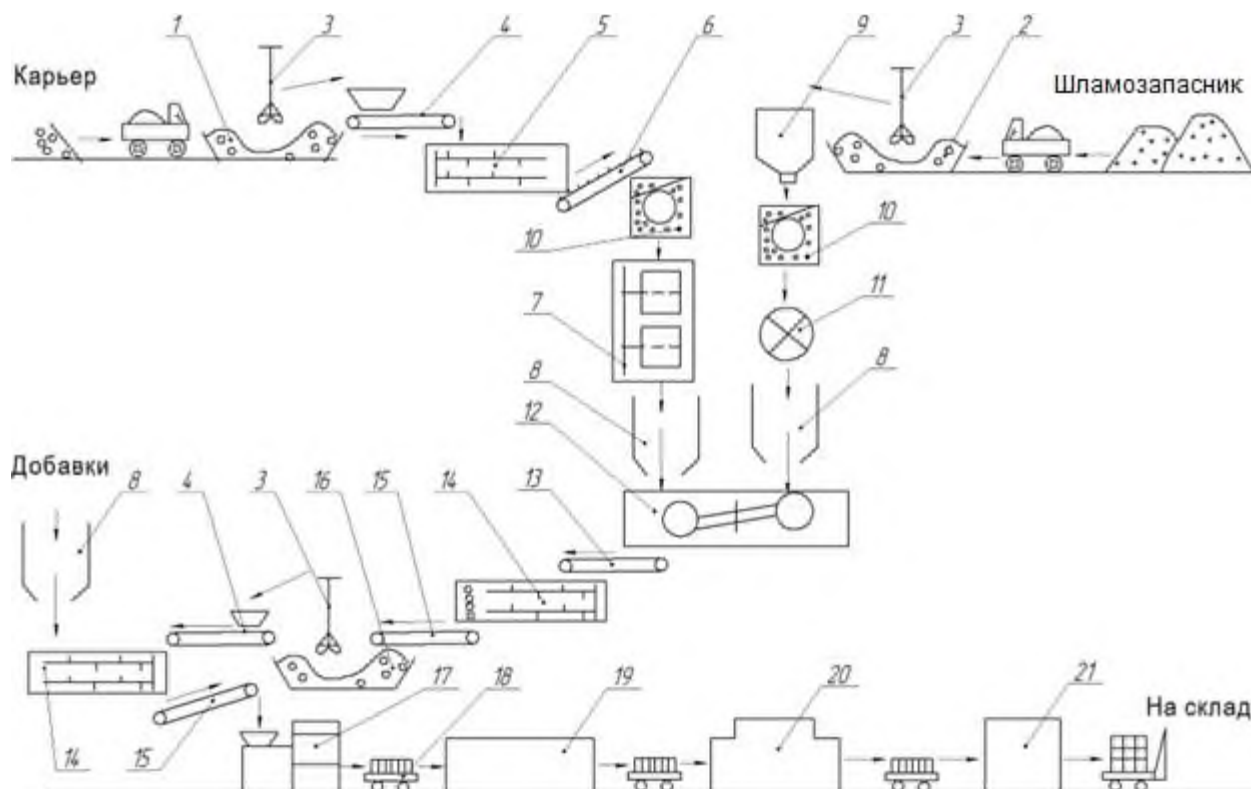


Рисунок 5.2 – Технологическая схема производства керамического кирпича с использованием металлургических отходов:

1 – глинозапасник; 2 – шламозапасник; 3 – грейферный кран; 4 – ящичный питатель с транспортёром; 5 – глинорыхлитель; 6 – пластинчатый питатель; 7 – камневыделительные вальцы; 8 – ящичный питатель с дозатором; 9 – приёмный бункер; 10 – барабанное сушило; 11 – диспергирующее устройство; 12 – бегуны мокрого помола; 13 – система конвейеров и питателей; 14 – смеситель с пароувлажителем; 15 – ленточный конвейер; 16 – шихтозапасник; 17 – пресс полусухого прессования; 18 – печные вагонетки; 19 – туннельное сушило; 20 – туннельная печь для обжига; 21 – сортировка и упаковка изделий.

Использование металлургических отходов ШГК, ШД и ШГД в сырьевой массе для получения строительных керамических изделий предполагает некоторые изменения в технологии, а именно введение в классическую цепочку оборудования, позволяющего измельчать сырье до необходимой дисперсности 80 – 100 мкм (шаровая или планетарная мельница и т.д.) [132]. На рисунке 5.2 представлена технологическая схема производства керамического кирпича с использованием металлургических отходов, которая работает в следующей последовательности: глина автосамосвалами подается на склад в глинозапасник (1), откуда грейферным краном (3) через ящичный питатель крутонаклонным транспортером (4) подается в глинорыхлитель (5). Затем посредством пластинчатого питателя (6) поступает на сушку (10) и в камневыделительные вальцы (6), откуда дозатором (8) подаётся в бегуны мокрого помола (12). Туда же из бункера запаса основного производства (2), пройдя приемный бункер (9) и сушило (10) подается шлам или шлак, диспергированный устройством (11). Готовая шихта через систему конвейеров и питателей (13) поступает в смеситель с фильтрующей решеткой и пароувлажнителем (14) и затем в шихтозапасник (16) с суточным запасом шихты. Из шихтозапасника грейферным краном (3) при помощи серии конвейеров и питателей (4) смешенная шихта поступает в смеситель с пароувлажнителем (14), где доувлажняется и передается на участок прессования, где формуется сырец на прессе полусухого прессования (17). После формовки сырец подается на печные вагонетки (18) и в туннельные сушила (19). Высушенный полуфабрикат на этих же вагонетках поступает в туннельную печь (20) для обжига, затем готовая продукция сортируется и поступает на склад.

Представленная технологическая схема позволяет, не внося существенных изменений, модернизировать имеющуюся на предприятии технологию. Под модернизацией подразумевается внедрение в технологию узлов хранения, помола и дозатора непластичного металлургического отхода. Далее по разработанной технологии изготовлены лабораторные образцы керамического кирпича с целью

исследования их физико-механических свойств и обоснования использования предложенной технологии на керамических производствах.

5.3 Свойства образцов керамического кирпича с анортитовой фазой

При обосновании целесообразности применения непластичных материалов в производстве строительного керамического кирпича необходимо учитывать способность изделия сопротивляться нагрузкам без нарушения сплошности и размеров. Для этого производства керамического кирпича с анортитовой фазой были изготовлены лабораторные образцы и исследованы их физико-механические характеристики в зависимости от количества вводимого отхода. В соответствии с нормативными документами [114] для использования анортитсодержащего керамического кирпича в качестве конструкционного материала при возведении зданий и сооружений необходимым минимальным набором свойств являются плотность, прочность, водопоглощение.

Первоочередной и основополагающей характеристикой керамического кирпича является прочность при сжатии, т.к. главным свойством конструкционного материала является самонесущая способность – т.е. способность материала выдерживать нагрузку без каких-либо видимых разрушений, сохраняя при этом свои свойства.

Исследование прочности при сжатии осуществлялось как среднее арифметическое значение из пяти образцов каждого состава. Полученные в процессе испытаний данные представлены на рисунке 5.3.

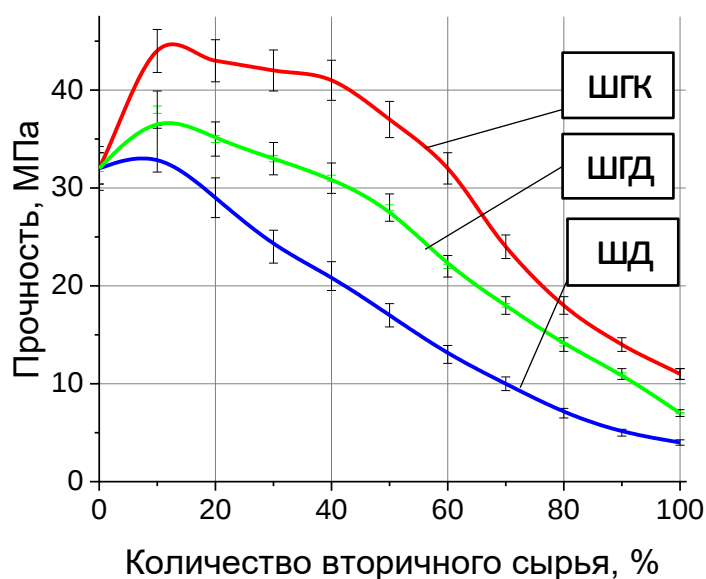


Рисунок 5.3 – Зависимость прочности при сжатии лабораторных образцов керамического кирпича от количества непластичного сырья в составе шихты

Из представленных на рисунке 5.3 зависимостей следует, что наибольшую прочность имеют образцы, содержащие шлам газоочистки конвертерный (ШГК) с максимальным значением 44,3 МПа при содержании 10 масс.%, что на 38 % выше, чем прочность при сжатии глиняного образца; использование шлама газоочистки доменного (ШГД) в составе шихты 10 масс.%, обеспечивает величину прочности при сжатии 38,2 МПа что на 19 % выше, относительно глиняного образца; ввод в состав керамической шихты шлака доменного (ШД) имеет максимальные показания при содержании 10 масс.% – 34,1 МПа, что на 6 % выше, чем показатели глиняного образца.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о зависимости прочностных показателей от фазового состава, обеспечиваемого введением кальцийсодержащего металлургического сырья в состав шихты.

Было проведено исследование плотности изготовленных керамических образцов. Данные исследования представлены на рисунке 5.4.

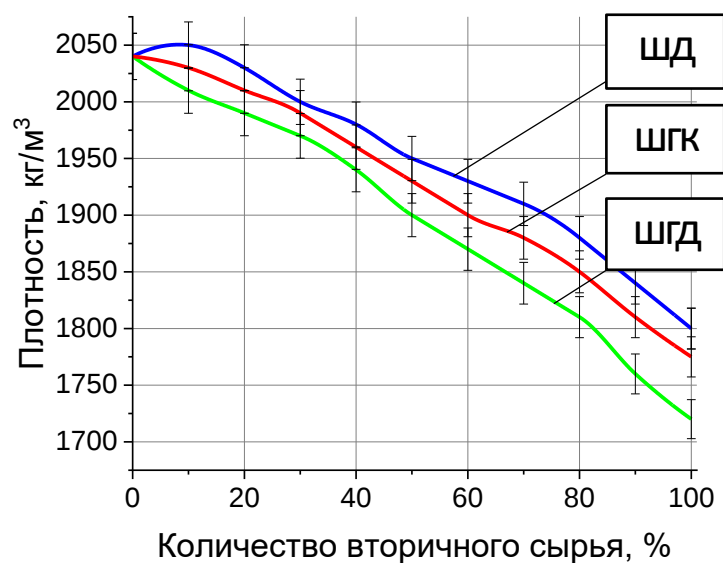


Рисунок 5.4 – Зависимость плотности лабораторных образцов керамического кирпича от количества непластичного сырья в составе шихты

Как следует из рисунка 5.3, плотность с повышением количества непластичного сырья имеет тенденцию к снижению для всех видов используемого сырья. Образцы с использованием отхода ШГД обладают наименьшей плотностью, из исследуемых, в связи с тем, что в шламе газоочистки доменном наблюдается наибольшая величина потерь при прокаливании (36,63 масс.%). Образцы с использованием ШГК в компонентном составе занимают промежуточное место, в связи с тем, что величина потерь при прокаливании ШГК (31,25 масс. %). Однако, согласно данным кривых плавкостей, в этих образцах наблюдается раннее образование жидкой фазы, в соответствии с чем, некоторые пустоты становятся заплавленными, за счет чего плотность несколько повышается. Наибольшие значения плотности из представленных наблюдаются у образцов с использованием шлака доменного производства (ШД) и составляют 2050 кг/м³. В сравнении с предыдущими сырьевыми компонентами: ШГД и ШГК он обладает лишь 4,96 масс.% потерями при прокаливании, что ниже чем у глины Верхового месторождения, чем и объясняется первоначальное увеличение плотность при содержании до 15 масс.% в компонентной шихте.

Дальнейшее исследование направлено на исследование водопоглощения полученных образцов. Определение водопоглощения готового изделия является обязательной процедурой при определении марочной прочности партии изделий на заводах. По значениям данного критерия можно судить о характере пористой структуры кирпича.

Учитывая, что дисперсность используемых сырьевых материалов соизмерима, то влияние на водопоглощение оказывает образуемая структура и характер взаимодействия частиц.

На рисунке 5.5 представлены зависимости водопоглощения от содержания непластичного сырья в составе компонентной шихты.

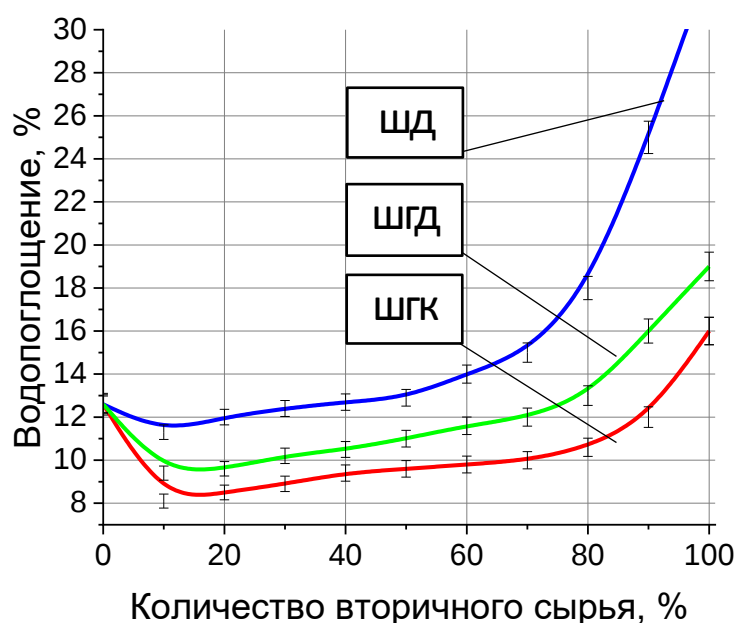


Рисунок 5.5 – Зависимость водопоглощения лабораторных образцов керамического кирпича от количества непластичного сырья

Керамические образцы, полученные с использованием отхода ШГК и ШГД в количестве 10 масс.%, имеют величину водопоглощения 8,1 и 9,4 % соответственно, что в сравнении с показаниями контрольного образца (12,6 %) на 4,5 и 3,2 % ниже. Снижение водопоглощения связано с закрытой пористостью материала, что обеспечивается образованием первичного расплава в этих композициях при обжиге. Образующиеся в результате выгорания углерода и

органических включений поры, частично заполняются или изолируются друг от друга стеклофазой.

Установлено, что использование непластичного сырья в виде ШГК, ШД и ШГД в композициях с глиной при производстве строительных керамических материалов оказывает значительное влияние на их физико-механические свойства. Предпочтительным из исследуемых образцов являются составы с использованием ШГК, в количестве 10 и 20 масс. %, образцы которого обладают следующими показателями: прочностью при сжатии 44,3 – 43,2 МПа, плотностью 2050 – 2030 кг/м³, водопоглощением 8,1 – 8,5% соответственно, что позволит обеспечить марку кирпича М300. Однако, использование ШГД и ШД в производстве керамического кирпича также является актуальным и допустимым. При аналогичном количестве используемого сырья эти отходы позволяют получать кирпич марки М250 и М200 соответственно.

5.4 Технология получения керамического кирпича с анортитовой фазой в производственных условиях

На основании разработанной технологической схемы и данных проведенных комплексных исследований керамических изделий строительного назначения было осуществлено внедрение технологии получения керамического кирпича с использованием металлургических отходов (непластичного сырья). Как показали исследования, проведенные ранее, наиболее оптимальным для получения качественного изделия является состав, содержащий глину в количестве 80 масс.% и шлам газоочистки конвертерного производства в количестве 20 масс.%, обожженные при температуре 1050 °С.

С целью установления возможности использования представленной технологии в промышленном производстве кирпича было реализовано ее внедрение на действующем заводе. Апробация предложенного состава в технологии керамического производства была осуществлена на ООО «Мазуровский кирпичный завод» Кемеровской обл. Технология, используемая на данном заводе, предусматривает пластический метод формования кирпича в связи

с следующими преимуществами: изделия имеют хороший внешний вид; линии имеют предпосылки для автоматизации; пониженное пылеобразование в процессе производства по сравнению с полусухим способом формования; может быть использовано сырье карьерной влажности; присутствует полная переработка и гомогенизация сырья, что позволяет получать изделия с необходимыми физико-механическими показателями.

При внедрении технологии получения строительного кирпича с использованием шлама газоочистки конвертерного производства необходимо использование доступного природного сырья. Использование представленной в работе глины Верхового месторождения будет актуальным при внедрении технологии в Томской обл. Однако, использование данной глины в иных регионах является экономически нецелесообразным. В связи с чем было проведено исследование по возможности использования глин, имеющих приближенный химический состав. Результаты такого исследования покажут достоверность, и верифицируемость представленных в работе данных. В таблице 5.2 представлено сравнение глин Верхового месторождения Томской обл. и Мазуровского месторождения глин Кемеровской обл., на основе которой и планируется изготовления опытной партии кирпича.

Таблица 5.2 – Химический состав глин

Наименование сырья	Химический состав, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	ппп
Глина Верхового м-я	64,05	12,10	4,53	3,08	2,97	0,70	0,75	0,93	10,89
Глина Мазуровского м-я	62,47	14,80	6,61	2,95	3,23	2,59	0,66	0,62	6,07

Представленные в таблице 5.2 данные свидетельствуют о том, что глины Верхового и Мазуровского месторождения имеют схожий химический состав. Таким образом использование глины Мазуровского месторождения в композиции со шламом газоочистки конвертерного производства окажет аналогичный эффект, описанный в гл. 4 настоящей работы.

На основании технологической схемы получения керамического кирпича на «Мазуровском кирпичном заводе» предложен способ получения с использованием в составе шихты непластичного сырья в виде шлама газоочистки конвертерного производства. Разработанная технологическая схема представлена на рисунке 5.6.

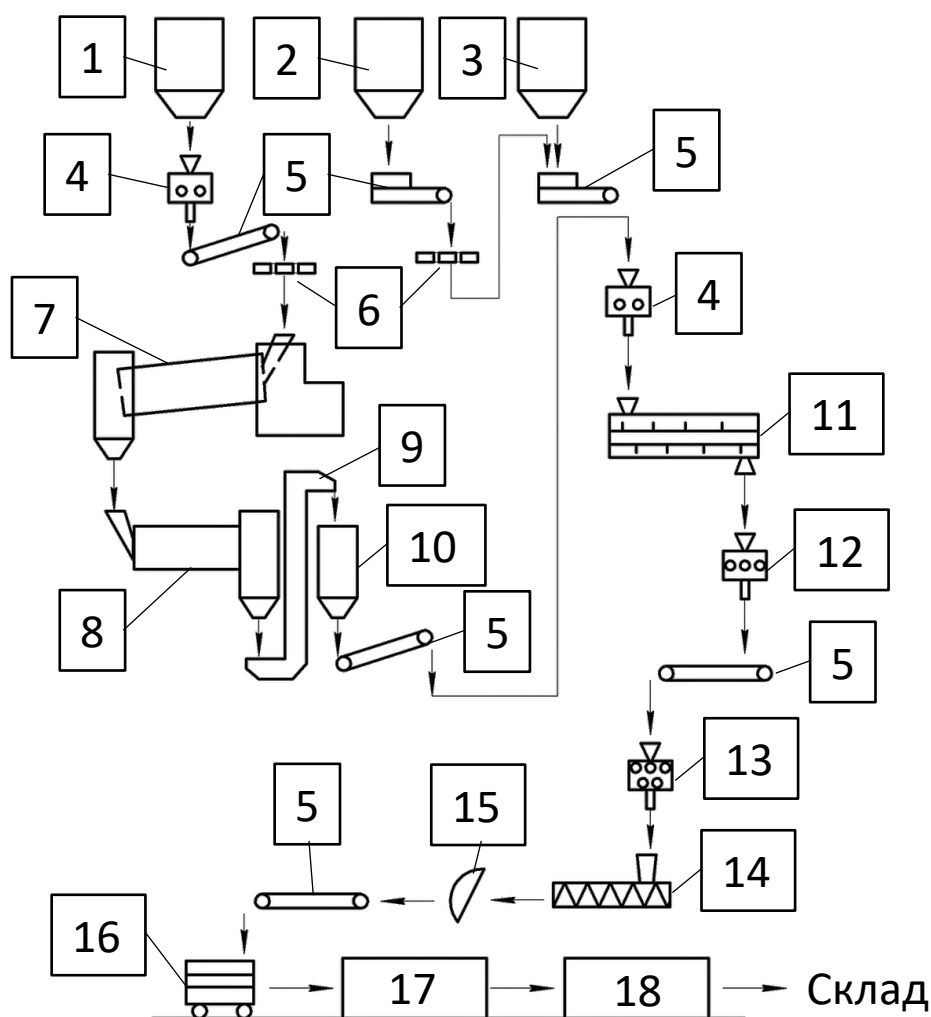


Рисунок 5.6 – Технологическая схема производства керамического кирпича на основе глины и металлургических отходов по пластической технологии

1, 2, 3 – бункера для хранения металлургических отходов, опилок, глины; 4 – валы грубого помола; 5 – ленточные транспортеры; 6 – сито; 7 - сушильный барабан; 8 – ротационная мельница; 9 – элеватор; 10 – бункер с ленточным питателем; 11 – двухвальный глиномеситель; 12 – дырчатые валы; 13 – валы мелкого помола; 14 – пресс; 15 – резательный автомат; 16 – сушильная вагонетка; 17 – туннельная сушилка; 18 – туннельная печь

Процесс производства керамического кирпича осуществляется следующим образом: глинистое сырье подается из глинозапасника по ленточному конвейеру через вальцы грубого помола и сито. Metallургические отходы проходят через узел подготовки metallургических отходов: они измельчаются просеиваются и поступают в сушильный барабан, откуда глина и отходы подаются в смеситель. После сушки шихта поступает в бункера, предназначенные для хранения подсушенного сырья и усреднения его влажности. Следующая стадия - механическая активация в стержневом смесителе, где масса гомогенизируется и уплотняется. Формирование кирпича сырца происходит на вакуумных прессах. Сформованный кирпич-сырец поступает в сушила, где высушивается, что позволяет повысить прочность сырца и исключить завал садки в процессе обжига. Обжиг происходит в туннельной печи, после чего готовый кирпич поступает на склад готовой продукции. Таким образом, в технологический процесс добавляется узел приема и обработки вторичного сырья metallургического происхождения.

В результате внедрения технологии получения керамического кирпича с использованием metallургического отхода шлама газоочистки конвертерного в количестве 20 масс. % пластическим способом формования был произведен выпуск опытно-промышленной партии кирпича в количестве 65 тыс. штук (приложение 1). Полученный кирпич был испытан согласно нормативным документам [114] на предмет установления физико-механических характеристик. Результаты испытаний представлены в таблице 5.4

На основании данных, приведенных в таблице 5.4, следует, что изготовленный на заводе кирпич согласно нормативным документам [114] по прочностным характеристикам соответствует кирпичу М300, с классом средней плотности изделия 2,0. Использование схожей по химическому составу глины, в данном случае – Мазуровского месторождения, показывает аналогичные результаты, описанные ранее в работе.

Таблица 5.4 – Физико-механические характеристики образцов, отобранных из опытно-промышленной партии кирпича керамического

№ образца	Масса, кг	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа
К*	3,674	2020	11,2	3,7	23,6
1	3,569	1978	9,7	4,5	30,3
2	3,557	1973	9,6	4,6	31,7
3	3,568	1985	9,6	4,3	31,0
4	3,522	1955	9,5	4,6	31,5
5	3,556	1972	9,6	4,7	30,8
Среднее значение (1-5)	3,554	1973	9,6	4,54	30,9
<i>В соответствии с ГОСТ 530-2012 для М300</i>				<i>4,4</i>	<i>30</i>
<i>В соответствии с ГОСТ 530-2012 для М250</i>				<i>3,9</i>	<i>25</i>

* - среднеарифметические показания 5 образцов, изготовленных из глины Мазуровского месторождения

Полученные результаты легли в основу разработки технологического регламента на получение керамического кирпича с использованием техногенного отхода в виде шлама газоочистки конвертерного производства пластическим способом формования на строительство завода производительностью 50 млн. штук условного кирпича в год.

Выводы по главе 5

1. Разработана технология изготовления керамического кирпича с анортитовой фазой с использованием кальцийсодержащих отходов в виде шлама газоочистки конвертерного производства, шлака доменного и шлама газоочистки доменного производства по полусухому и пластическому способу формования.

2. Получение керамического кирпича с анортитовой фазой обеспечивается введением в состав сырьевой шихты кальцийсодержащих отходов: ШГК в количестве 20 масс.% (соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ – 1:2:6) – с увеличением прочности при сжатии на 35% в сравнении с традиционно полученным кирпичом из глины Мазуровского месторождения; ШД в количестве 10 масс.% (соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ – 1:2:9,5) – с увеличением прочности при

сжатии на 6 %; ШГД в количестве 20 масс.% (соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ – 1:2:6,5) с увеличением прочности при сжатии на 9 %.

3. Реализовано внедрение технологии получения керамического кирпича с анортитовой фазой с использованием металлургического отхода шлама газоочистки конвертерного в количестве 20 масс. % на действующем ООО «Мазуровский кирпичный завод» по пластическому способу формования. В рамках внедрения был произведен выпуск опытно-промышленной партии кирпича в количестве 65 тыс. штук. Кирпич, произведенный на заводе по предложенной технологии, по прочностным характеристикам соответствует М300, класс средней плотности изделия 2,0.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Качественно, согласно дифрактограммам, количество СаО в сырьевых компонентах влияет на интенсивность дифракционных максимумов анортита. Наибольшая интенсивность рефлексов анортита идентифицирована в продукте обжига глины и шлама газоочистки конвертерного производства, содержание СаО в котором составляет 17,4 масс. %. Оптимальной температурой обжига композиций глины и кальцийсодержащих отходов является 1050 °С.

2. Составы с содержанием шлама газоочистки конвертерного в составе керамической шихты 10–100 масс. % обеспечивают содержание СаО 4,205–14,33 масс. %. Фазовый состав керамических образцов с использованием шлама газоочистки конвертерного в количестве 20 масс. % в шихте представлены: кварцем (56 %), анортитом (18 %) и волластонитом (2 %). При этом происходит образование железистого анортита $\text{CaFe}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (4 %). Структура керамического образца с использованием шлама газоочистки конвертерного (20 масс. %) представлена частицами кварца, находящимися в массе первичного расплава и внедренными в эту массу кристаллами анортита размерами 5–20 мкм, расположенными хаотично. Использование шлама газоочистки конвертерного в композиции в количестве 80 масс. % позволяет образовываться фазам: кварца (20 %), анортита (24 %), волластонита (9 %) и железистого анортита (16 %).

3. Составы с содержанием шлака доменного производства в составе керамической шихты 10–100 масс. % обеспечивают содержание СаО 3,121–3,29 масс.%. Фазовый состав керамического образца с использованием 20 масс. % шлака доменного в шихте представлен следующими фазами: кварцем (71 %), а также небольшим количеством волластонита (1 %) и анортита (13 %). Структура поверхности обожженного образца с использованием глины и шлака доменного представлена кристаллами кварца размерами 2–9 мкм. Значительное количество SiO_2 73,86 масс. % в отходе шлака доменного не позволяет образоваться достаточной спайности конгломератам кварцсодержащих соединений.

Увеличение содержания шлака доменного в композиции до 80 масс. % позволяет увеличить количество кварца (78 %) и снизить количество волластонита (5 %) и анортита (8 %).

4. Составы с содержанием шлама газоочистки доменного производства в составе керамической шихты 10–100 масс. % обеспечивает содержание CaO 3,40–6,29 масс. %. Фазовый состав обожженного керамического кирпича с использованием в шихте шлама газоочистки доменного представлен кварцем (61 %), анортитом (15 %) и волластонитом (1%). Структура, образуемая при обжиге керамической шихты с наличием шлама газоочистки доменного, показывает наличие игольчатых образований волластонита, которые контактируют с агломератами кварца и немногочисленными кристаллами анортита. Введение в состав шихты до 80 масс. % шлама газоочистки доменного обеспечивает синтез кварца (39 %), анортита (16 %) и волластонита (4 %).

5. Получение керамического кирпича с анортитовой фазой обеспечивается введением в состав сырьевой шихты кальцийсодержащих отходов: шлама газоочистки доменного в количестве 20 масс. % – с увеличением прочности при сжатии на 35 %; шлака доменного в количестве 10 масс. % – с увеличением прочности при сжатии на 6 %; шлама газоочистки доменного в количестве 20 масс. % – с увеличением прочности при сжатии на 9 %.

6. Разработана технология изготовления керамического кирпича с анортитовой фазой при использовании кальцийсодержащих отходов в виде шлама газоочистки конвертерного производства, шлака доменного и шлама газоочистки доменного производства при следующих параметрах: влажность шихты – 10 %, давление прессования – 25 МПа, размеры образцов – 120×60×20 мм. Технология была адаптирована под производственные мощности существующего предприятия, отличающаяся от традиционной технологии дополнительным узлом подготовки и дозированием металлургических отходов.

7. Реализовано внедрение технологии получения керамического кирпича с анортитовой фазой с использованием металлургического отхода шлама

газоочистки конвертерного в количестве 20 масс. % на действующем ООО «Мазуровский кирпичный завод». В рамках внедрения был произведен выпуск опытно-промышленной партии кирпича в количестве 65 тыс. штук. Кирпич, произведенный на заводе по предложенной технологии, согласно прочностным характеристикам, соответствует М300, класс средней плотности изделия – 2,0.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объектом исследования работы являются строительные керамические материалы на основе композиций из глинистого сырья и непластичных кальцийсодержащих отходов.

Научными результатами работы являются утверждения о количестве синтезируемого анортита в количестве 12 % масс при обжиге керамического материала на основе глины и непластичного сырья при соотношении оксидов в компонентной шихте $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 - 1:2:6$ с содержанием оксида кальция в смеси 7 % масс. При соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 - 1:2:1,5$ количество оксида кальция увеличивается до 17 масс.%, а количество анортита составляет 24 масс. %. Наличие железосодержащих оксидов в виде FeO , Fe_2O_3 в количестве 12 % масс. в композициях глины и непластичного сырья снижает температуру спекания на 82 °С по сравнению с глиной и интенсифицирует синтез анортита за счет образования легкоплавких эвтектик. Кристаллы анортита размерами 5–20 мкм агломируются с кристаллами кварца, волластонита и формируют конгломераты в виде кристаллического каркаса, обволакиваемого стеклофазой с образованием керамического изделия прочностью при сжатии 40–44 МПа.

Практическими результатами работы является следующее: разработанный состав, содержащий CaO в количестве 6,93 масс.%, с использованием шлама газоочистки конвертерного производства в составе шихты 20 масс.% позволяет получить керамические изделия, содержание анортита в которых составляет 12 %, со следующими свойствами: прочность при сжатии – 44 МПа, плотность – 2010 кг/м³, водопоглощение – 8,5 %; разработанный состав, содержащий CaO в количестве 3,96 масс.%, с использованием шлака доменного в составе шихты 20 масс.% обеспечивает получение керамического образца, содержание анортита в котором составляет 4 %, со следующими свойствами: прочность при сжатии – 29 МПа, плотность – 2050 кг/м³, водопоглощение – 12 %; разработанный состав, содержащий CaO в количестве 5,16 масс.%, с использованием шлама газоочистки доменного производства в составе шихты 20 масс.% позволяет получить

керамический образец, содержание анортита в котором составляет 9 %, со следующими свойствами: прочность при сжатии – 35 МПа, плотность – 1990 кг/м³, водопоглощение – 9,6 %; разработаны технологические основы получения строительного керамического материала на основе глины и непластичного сырья в виде кальцийсодержащих отходов металлургической отрасли; получен патент на изобретение № 2797169 «Керамический кирпич и способ его получения»

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в рассмотрении других видов непластичного кальцийсодержащего сырья природного и техногенного характера. Определение предельно допустимых соотношений оксидов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ для синтеза анортита в составе строительной керамики. Исследование предельного содержания анортита в различных видах строительной керамики: кирпич, плитка, черепица.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Соболева А.А. Анализ рынка жилищного строительства в Российской Федерации // В сборнике: Актуальные проблемы развития отраслевых рынков: национальный и региональный уровень. Сборник статей V Международной научно-практической конференции. Под редакцией Т.Н. Гоголевой. 2021. Р. 163–165.

2. Мишина А.О., Кукарина А.М., Храмцова О.О. Анализ тенденций и проблем рынка строительства жилья // В сборнике: Интеллектуальный потенциал Сибири. Сборник научных трудов 29-ой Региональной научной студенческой конференции, посвященной Году науки и технологий в России. В 5-ти частях. Под редакцией Д.О. Соколовой. 2021. Р. 148–151.

3. Звонарева К.В., Санина М.В., Храмцова О.О. Анализ рынка строительства жилья в России // В сборнике: Интеллектуальный потенциал Сибири. Сборник научных трудов конференции 30-ой Региональной научной студенческой конференции. В 4-х частях. Под редакцией А.С. Казьминой. 2022. Р. 563–565.

4. Ясюкович В.А. Анализ рынка строительных материалов и оценка перспектив индивидуального жилищного строительства // В сборнике: Студенческое научное общество: научные достижения. Материалы студенческой конференции. Под редакцией Т.Б. Новиченковой. 2022. Р. 93–97.

5. Виноградова О.В. Анализ рынка жилищного строительства нижегородской области // В сборнике: Современные тенденции инновационного развития России: теория и практика. Материалы Национальной научно-практической конференции. Редколлегия: Д.В. Хавин, С.В. Горбунов, Е.Ю. Есин. 2022. Р. 15–22.

6. Шелковникова Т.И., Баранов Е.В., Сазанов С.С. Анализ рынка и потребительских свойств керамического кирпича // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2019. № 12. Р. 8–16.

7. Горбачева Н.А. Использование декоративного кирпича для отделки фасадов // В сборнике: Молодежь и научно-технический прогресс. Сборник докладов XII международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. 2019. Р. 313–316.

8. Тускаева З.Р., Габараева В.З. Керамический кирпич как энергоэффективный и экологически безопасный материал // В сборнике: Научные исследования и разработки 2018 года. сборник материалов III Международной научно-практической конференции. 2018. Р. 135–139.

9. Трифонова Е.А., Вечкасова Е.Н. Использование кирпичной кладки в современном дизайне и строительстве. Перспективы использования декоративной кдадки // Перспективы использования декоративной кдадки // Universum: технические науки. 2018. № 4 (49).

10. Гузман И.Я. Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов. Стройматериалы. Москва, 2003. 496 р.

11. Тотурбиев Б.Д. Инновационные строительные материалы из нерудного минерального сырья // В сборнике: Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования Российской академии архитектуры и строительных наук по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2018 году. Российская академия архитектуры и строительных наук. 2019. Р. 526–234.

12. Климова Л.В., Смолий В.А., Романюк В.С. Исследование возможности применения буровых шламов при производстве декоративного кирпича // В сборнике: Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов. Материалы XIV международной научно-практической конференции вузов России. 2022. Р. 175–184.

13. Шахов С.А., Николаев Н.Ю. Особенности формирования фазового состава и структуры керамики из золотлиняной шихты,

модифицированной золом силикатного состава // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2019. № 8(728). Р. 19–27.

14. Тотурбиев Б.Д., Мамаев С.А., Тотурбиев А.Б. Комплексное использование ресурсов нерудного минерального сырья в производстве строительных материалов // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. 2020. № 1(80). Р. 116–120.

15. Горбаев А.В. Применение нефтешламов в качестве выгорающей добавки для получения кирпичей // Проблемы региональной экологии. 2021. № 5. Р. 104–108.

16. Кибирева А.В., Худякова Л.И., Гаркушева Н.М. Использование минеральных добавок при получении кирпича керамического // В книге: Проблемы устойчивого развития региона. материалы всероссийской молодежной научной конференции с международным участием, посвященная 100-летию республики Бурятия. 2023. Р. 57–58.

17. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Получение сейсмостойкого кирпича на основе шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома и некондиционной глины // Строительство и реконструкция. 2021. № 6. Р. 82–89.

18. Гурьева В.А., Ильина А.А. Влияние техногенных отходов на структуру и свойства керамического кирпича // Строительные материалы. 2020. Р. 25–29.

19. Гурьева В.А. Модификация свойств керамического кирпича добавкой никелевого шлака методом наименьших квадратов // В сборнике: Вестник приволжского территориального отделения российской академии архитектуры и строительных наук. сборник научных трудов. 2021. Р. 129–135.

20. Марков И.В., Габдуллин И.Ф., Зиннатуллина Л.Ф., Хамидуллин А.Р. Влияние тетраоксида марганца на свойства керамического кирпича // В сборнике: Современные технологии композиционных материалов. Материалы IV Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. отв. редактор: У.Ш. Шаяхметов. 2019. Р. 760–762.

21. Гурьева В.А., Дорошин А.В., Ильина А.А. Модифицированные золошлаковые отходы в производстве керамического кирпича полусухого прессования // Строительные материалы. 2021. Р. 28–34.
22. Шишакина О.А., Паламарчук А.А. Обзор направлений утилизации техногенных отходов в производстве строительных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 4. Р. 198–203.
23. Шахов С.А., Николаев Н.Ю. Фасадная керамика с дисперсно-армированной структурой на основе отходов водоочистки // В сборнике: Архитектурно-строительный и дорожно-транспортный комплексы: проблемы, перспективы, инновации Сборник материалов III Международной научно-практической конференции. 2019. Р. 391–394.
24. Кайракбаев А.К, Абдрахимов В.З. Исследование тепломассообменных процессов при обжиге керамических материалов с применением золошлакового материала западного Казахстана // Уголь. 2019. Vol. 9, № 1122. Р. 70–72.
25. Li C.B., Zhan Z.F. Study on Fired Brick Using Large Amount of Low Calcium Fluidized Bed Boiler Fly Ash // Appl. Mech. Mater. Trans Tech Publications Ltd, 2013. Vol. 357–360. Р. 1249–1253.
26. Ковков И. В., Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Физико-химические процессы при различных температурах обжига керамического кирпича на основе бейделлитовой глины, фосфорного шлака и золошлака // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. № 5–1.
27. Liu Hq., Wei Gx., Liang Y. et al. Glass-ceramics made from arc-melting slag of waste incineration fly ash // J. Cent. South Univ. Technol. 2011. № 18. Р. 1945–1952.
28. Ö. Önel, M. Tanrıverdi, T. Çiçek. Utilization of Yatagan Power Plant Fly Ash in Production of Building Bricks // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. 2017. Vol. 95, № 4. Р. 042012.

29. Erol M., Küçükbayrak S., Ersoy-Meriçboyu A. Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization // Chem. Eng. J. 2007. Vol. 132, № 1. P. 335–343.
30. Angjusheva B., Fidancevska E., Jovanov V. Production of ceramics from coal fly ash // Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 2012. Vol. 18, № 2. P. 245–254.
31. Luo Y. et al. An eco-friendly and cleaner process for preparing architectural ceramics from coal fly ash: Pre-activation of coal fly ash by a mechanochemical method // J. Clean. Prod. 2019. Vol. 214. P. 419–428.
32. Куликов В. А., Семенычев В. К., Абдрахимов В. З. Совместное использование металлургического шлака и золошлакового материала для производства керамических материалов // Баш. хим. ж.. 2010. № 2.
33. Монтаев С.А.У., Нариков К.А., Монтаева А.С. Механоактивированная сырьевая композиция с использованием отходов промышленности в составе строительной керамики // Геология, география и глобальная энергия. 2009. № 4. P. 159–162.
34. Сидикова Т.Д. Твердофазные реакции при обжиге керамических материалов, полученных с использованием отходов промышленности // Universum: химия и биология. 2019. № 4. P. 159–162.
35. Сидикова Т.Д. Manufacture of the building ceramics from an industrial wastes // Universum: химия и биология. 2019. Vol. 59, № 5. P. 26–31.
36. Вайсман Я.И. et al. Применение отходов угледобычи в производстве строительной керамики // Вестник МГСУ. 2014. № 12. P. 131–140.
37. Колпаков А. В., Абдрахимов В. З. Использование аморфного шлака от сжигания угля и межсланцевой глины в производстве кирпича без применения природных традиционных материалов // Баш. хим. ж. 2014. № 1.
38. Pei D., Li Y., Cang D. In situ XRD study on sintering mechanism of SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO ceramics from red mud // Mater. Lett. 2019. Vol. 240. P. 229–232.

39. Kim S.Y. et al. Synthesis of structural binder for red brick production based on red mud and fly ash activated using Ca(OH)_2 and Na_2CO_3 // Constr. Build. Mater. 2017. Vol. 147. P. 101–116.
40. Тимкин И.А. et al. Перспективные направления утилизации отходов алюминиевого производства // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 2. P. 143–147.
41. Karayannis, V, Ntampegliotis, K, Lamprakopoulos, S. Novel sintered ceramic materials incorporated with EAF carbon steel slag // Materials research express. 2017. Vol. 4, № 1. P. 015505.
42. Wu Jianfeng, Leng Guanghui, Xu Xiaohong. Preparation and Properties of Ceramic Facing Brick from East-lake Sediment // Journal of wuhan university of technology-materials science edition. 2012. № 1. P. 154–159.
43. Марцуль В. Н. et al. Некоторые направления использования отходов гальванического производства // Труды БГТУ. 2012. № 3.
44. Приходько А.П., Шпирько Н.В., Сторчай Н.С. Исследование низкокачественного сырья и техногенных отходов промышленности с целью их применения при производстве керамического кирпича // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. 2012. Vol. 8, № 7. P. 16–24.
45. Трепалина Ю.Н., Кириллова Н.К. Керамический кирпич из сырья якутии с добавлением тонкомолотого стеклобоя // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2019. № 4. P. 138–143.
46. Леонович С.Н., Свиридов Д.В., Беланович А.Л., Карпушенкова Л.С., Карпушенков С.А. Пористый керамический материал на основе глины и отходов производства гранитного щебня. 2019. № 5. P. 45–50.
47. Cultrone G. et al. Sawdust recycling in the production of lightweight bricks: How the amount of additive and the firing temperature influence the physical properties of the bricks // Constr. Build. Mater. 2020. Vol. 235. P. 117436.

48. He, Zhiyong. Fabrication and microstructures improvement of porous mullite ceramics based on sol-treated sawdust // Journal of the ceramic society of japan. 2020. Vol. 128, № 5. P. 254–266.

49. Бурученко А.Е., Г.Н. Харук А.А.С. Возможности использования карбонатных отходов щебеночных заводов в производстве керамических материалов // В сборнике: Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов Сборник Национальной научно-технической конференции с международным участием. 2019. P. 240–244.

50. Крутилин А.А., Акчурин Т.К. Повышение технологичности глинистого сырья для производства эффективных керамических материалов и изделий введением добавок шламовых отходов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2010. № 19. P. 101–104.

51. Дубинецкий В. В., Гурьева В. А., Вдовин К. М. Буровой шлам в качестве добавки в керамический кирпич // Молодой ученый. 2015. Vol. 1, № 11. P. 137–139.

52. Салахов А.М., Кабиров Р.Р., Фасеева Г.Р., Морозов В.П., Салахова Р.А., Валимухаметова А.Р. Использование промышленных отходов нефтехимического комплекса в технологии строительной керамики // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Vol. 18, № 14. P. 81–83.

53. Hu, Hong-Yun; Liu, Huan; Zhang, Qiang; с соавторами. Sintering characteristics of CaO-rich municipal solid waste incineration fly ash through the addition of Si/Al-rich ash residues. 2016. Vol. 18, № 2. P. 340–347.

54. Karayannis, Vayos G.; Moutsatsou, Angeliki K.; Katsika, Eleni L. Synthesis of microwave-sintered ceramics from lignite fly and bottom ashes // Journal of ceramic processing research. 2013. Vol. 14, № 1. P. 45–50.

55. Millogo Y., Hajjaji M., Ouedraogo R. Microstructure and physical properties of lime-clayey adobe bricks // Constr. Build. Mater. 2008. Vol. 22, № 12. P. 2386–2392.

56. Yatsenko, N. D.; Yatsenko, E. A.; Zakarlyuka, S. G. Phase Composition and Properties of Building Ceramic as a Function of the Contents of Calcium Carbonates and Iron Oxides // *Glass and ceramics*. 2017. Vol. 73, № 9–10. P. 319–322.
57. Naumov, Aleksey; Mal'Tseva, Inna; Kurilov, Svetlana. Increase in frost resistance of a ceramic brick from clay raw materials of the Atyukhtinsky field. Vol. 365. P. 032003.
58. Сарбаева Н.М. Лицевой кирпич светлых тонов из суглинков с высоким содержанием карбонатов и водорастворимых солей // *Технические науки - от теории к практике*. 2016. № 57. P. 84–88.
59. Бурученко А.Е., Харук Г.Н., Сергеев А.А. Использование отсеков дробления известковых пород в керамическом производстве // *Строительные материалы*. 2019. № 9. P. 22–27.
60. Яценко Н.Д., Яценко Е.А., Закарлюка С.Г. Фазовый состав и свойства строительной керамики в зависимости от содержания карбонатов кальция и оксидов железа // *Стекло и керамика*. 2016. № 9. P. 7–11.
61. Javed U. et al. Sustainable incorporation of lime-bentonite clay composite for production of ecofriendly bricks // *J. Clean. Prod.* 2020. Vol. 263. P. 121469.
62. Гурьева, В.А.; Дорошин, А.В.; Дубинецкий, В.В.; с соавторами. Формирование фазового состава керамического камня с использованием высококальциевого бурового шлама // *Строительные материалы*. 2018. № 4. P. 9–12.
63. Дубинецкий В.В., Гурьева В.А., Бутримова Н.В. Особенности подготовки шихты с добавкой карбонатсодержащего отхода бурения в производстве керамического кирпича на основе суглинков // *Строительные материалы*. 2019. № 4. P. 12–17.

64. Tanaka, M. CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics of the composition based on inorganic waste // M JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN. 2004. Vol. 112, № 1312. P. 665–660.
65. Magalhães J.M. et al. Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics // J. Hazard. Mater. 2004. Vol. 106, № 2. P. 169–176.
66. Characteristics of ceramic materials prepared from coal fly ash-clay-lime system // JOURNAL OF KOREA SOCIETY OF WASTE MANAGEMENT. 2002. Vol. 19, № 6. P. 664–670.
67. Karayannis, V.; Spiliotis, X.; Domopoulou, A.; с соавторами. Optimized synthesis of construction ceramic materials using high-ca fly ash as admixture // Revista romana de materiale-romanian journal of materials. 2015. Vol. 45, № 4. P. 358–363.
68. Zhang J. et al. Preparation of building ceramic bricks using waste residue obtained by mutual treatment of electrolytic manganese residue and red mud // Ceram. Int. 2023. Vol. 49, № 13. P. 22492–22505.
69. Lv R. et al. Production of water-permeable ceramic bricks derived from fly ash via a simple pellet method: Mechanism of mechanical strength and permeability // Constr. Build. Mater. 2022. Vol. 351. P. 128989.
70. Sokolar R., Nguyen M. Sintering of anorthite ceramic body based on interstratified illite-smectite clay // Ceram. Int. 2022. Vol. 48, № 21. P. 31783–31789.
71. Crespo-López L., Cultrone G. Improvement in the petrophysical properties of solid bricks by adding household glass waste // J. Build. Eng. 2022. Vol. 59. P. 105039.
72. Tabit K., Waqif M., Saâdi L. Anorthite-cordierite based binary ceramics from coal fly ash and steel slag for thermal and dielectric applications // Mater. Chem. Phys. 2020. Vol. 254. P. 123472.

73. Csáki Š. et al. Preparation of anorthite ceramics using SPS // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Vol. 41, № 8. P. 4618–4624.
74. Kenzour A. et al. Sintering behavior of anorthite-based composite ceramics produced from natural phosphate and kaolin // Ceram. Int. 2019. Vol. 45, № 16. P. 20258–20265.
75. Cheng X. et al. Fabrication and characterization of anorthite-based ceramic using mineral raw materials // Ceram. Int. 2012. Vol. 38, № 4. P. 3227–3235.
76. Ke S. et al. Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain // Ceram. Int. 2013. Vol. 39, № 5. P. 4953–4960.
77. Tunali A., Ozel E., Turan S. Production and characterisation of granulated frit to achieve anorthite based glass–ceramic glaze // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35, № 3. P. 1089–1095.
78. Miao Z., Li N., Yan W. Effect of sintering temperature on the phase composition and microstructure of anorthite–mullite–corundum porous ceramics // Ceram. Int. 2014. Vol. 40, № 10, Part A. P. 15795–15799.
79. Perná I., Šupová M., Hanzlíček T. Gehlenite and anorthite formation from fluid fly ash // J. Mol. Struct. 2018. Vol. 1157. P. 476–481.
80. Han Y. et al. Porous anorthite ceramics with ultra-low thermal conductivity // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33, № 13. P. 2573–2578.
81. Li C. et al. Fabrication and properties of porous anorthite ceramics with modelling pore structure // Mater. Lett. 2017. Vol. 190. P. 95–98.
82. Sutcu M. et al. Production of anorthite refractory insulating firebrick from mixtures of clay and recycled paper waste with sawdust addition // Ceram. Int. 2012. Vol. 38, № 2. P. 1033–1041.
83. Angel, R.J., Carpenter, M.A., and Finger, L.W. Structural variation associated with compositional variation and order-disorder behavior in anorthite-rich feldspars // American Mineralogist. 1990. № 75. P. 150–162.

84. Марфунин А.С. Полевые шпаты - фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. Москва: Издательство Академии наук СССР, 1962.
85. Richet P., Bottinga Y. Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite and pyrope: thermodynamics of melting, glass transitions, and properties of the amorphous phases // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. Vol. 67, № 3. P. 415–432.
86. R. J. Angel. High-pressure structure of anorthite // *American Mineralogist*. 1988. Vol. 73, № 9–10. P. 1114–1119.
87. Carpenter M.A., Angel R.J., and Finger L.W. Calibration of Al/Si order variations in anorthite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1990. Vol. 104. P. 471–480.
88. Carpenter M.A. Mechanisms and kinetics of Al-Si ordering in anorthite: I. Incommensurate structure and domain coarsening // *American Mineralogist*. 1991. Vol. 71. P. 1110–1119.
89. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: Том I. А — Алтай. СПб: Семеновская Типолитография, 1890. 495 р.
90. Ceylantekin R. Production of mono-anorthite phase through mechanical activation // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41, № 1, Part A. P. 353–361.
91. Ptáček P. et al. Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al–Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite // *Solid State Sci.* 2013. Vol. 26. P. 53–58.
92. Sutcu M., Akkurt S. Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30, № 8. P. 1785–1793.
93. Пищ И.В., Климош Ю.А., Попов Р.Ю. Влияние некоторых добавок на процессы спекания и свойства керамического кирпича. 2010. № 3. P. 11–13.

94. Andrews, Anthony; Amoah, Gabriel; Anaman, Sam; с соавторами. Fabrication of Lightweight Anorthite Bodies from Lithomargic Clay. 2016. Vol. 13, № 3. P. 609–613.
95. Kurama S., Ozel E. The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics // Ceram. Int. 2009. Vol. 35, № 2. P. 827–830.
96. Щеголева Н.Е., Гращенков Д.В., Ваганова М.Л., Солнцев С.С. Перспективный стеклокерамический композиционный материал. 2014. Vol. 21, № 1. P. 6–11.
97. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Семеновых М.А., Волокитин О.Г. Анортитсодержащая строительная керамика с использованием шламовых отходов металлургического производства // Стекло и керамика. 2021. № 6. P. 29–35.
98. Власов В.А., Скрипникова Н.К., Семеновых М.А., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Стеновые керамические материалы с использованием техногенного железосодержащего сырья // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. № 8. P. 33–37.
99. Семеновых М.А., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Использование техногенного металлургического сырья для получения керамических материалов с анортитовой фазой // Стекло и керамика. 2022. Vol. 95, № 3. P. 19–25.
100. Harech M.A. et al. From by-product to sustainable building material: Reusing phosphate washing sludge for eco-friendly red brick production // J. Build. Eng. 2023. Vol. 78. P. 107575.
101. Pei D. et al. In situ XRD study on function mechanism of pyroxene and anorthite in Si-Ca ceramics from ferronickel slag // Mater. Lett. 2021. Vol. 305. P. 130839.
102. ГОСТ 9169–2021. «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация».

103. Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев. Строительные керамические изделия на основе микродисперсных золошлаковых соединений // Вестник ТГАСУ. 2011. № 4. Р. 128–131.
104. Масленникова, Г. Н. Керамическое сырье Центральной Азии. Бишкек: Технология, 2002. 231 р.
105. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Ревва И.Б. Инженерно-технологические расчеты Методические указания к практическим занятиям, курсовому проектированию, самостоятельной работе и при выполнении ВКР по дисциплинам «Физикохимические основы технологии керамики и огнеупоров», «Технология тонкой и строительной керамики» студентов 5 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения. ТПУ. Томск, 2014. 36 р.
106. ГОСТ 3594.12-93 «Глины формовочные огнеупорные. Метод определения гранулометрического состава порошкообразных глин».
107. Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Верещагин В.И., Погребенков В.М. Глины. Структура, свойства и методы исследования. Томск, 2009. 259 р.
108. Ходаков, Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. Москва: Стройиздат, 1972. 240 р.
109. ГОСТ 21216.4 93 «Сырье глинистое. Метод определения крупнозернистых включений».
110. ГОСТ 21216.1-93 «Сырье глинистое. Метод определения пластичности».
111. Ларионов, А.К. Методы исследования структуры грунтов. Москва: Недра, 1971. 200 р.
112. ГОСТ 8462–85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе».

113. ГОСТ 7025–91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости».

114. ГОСТ 530-2012. Межгосударственный стандарт. кирпич и камень керамические. Общие технические условия.

115. Хабас Т.А., Вакалова Т.В. Рентгенофазовый анализ Методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной работы по курсам «Физика и химия твердого тела» и «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов направления подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология. Томск: ТПУ, 2022. 38 р.

116. Лотов В.А., Хабас Т.А., Дитц А.А., Сударев Е.А., Дифференциально-термический анализ. Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсу «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». Томск: ТПУ, 2022. 30 р.

117. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. Москва: Недра, 1964. 190 р.

118. Csáki Š. et al. Electric properties of anorthite ceramics prepared from illitic clay and oil shale ash // J. Mater. Res. Technol. 2022. Vol. 21. P. 4164–4173.

119. Marques V.M.F. et al. Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26, № 13. P. 2503–2510.

120. Kavalci S., Yalamaç E., Akkurt S. Effects of boron addition and intensive grinding on synthesis of anorthite ceramics // Ceram. Int. 2008. Vol. 34, № 7. P. 1629–1635.

121. Wu C.-W. et al. Mechanochemically induced synthesis of anorthite in MSWI fly ash with kaolin // J. Hazard. Mater. 2013. Vol. 244–245. P. 412–420.

122. Wu L. et al. Seed assisted in-situ synthesis of porous anorthite/mullite whisker ceramics by foam-freeze casting // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47, № 8. P. 11193–11201.

123. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Ревва И.Б. Исследование физико-механических и технологических свойств глинистого сырья. Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Общая технология керамики и огнеупоров». Томск, 2014. 36 р.

124. Августиник А.И. Керамика. 2nd-e, перераб. и доп ed. Ленинград: Стройиздат, 1975. 592 р.

125. Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас, И.Б. Ревва. Практикум по основам технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 176 р.

126. Станевич, В.Т. Строительная керамика. Павлодар: Кереку, 2008. 96 р.

127. Денисов Д. Ю., Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Исследование фазового состава керамического кирпича на основе легкоплавкой глины и отходов производств при различных температурах обжига // *Баш. хим. ж.* 2009. № 3. Р. 43–47.

128. Пучков, П. В., Иванов В. Е. Исследование влияния высоких температур на механические свойства керамических материалов // *Современные пожаробезопасные материалы и технологии: Сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной 370-й годовщине образования пожарной охраны России.* 2019. Р. 168–172.

129. Шевандо В. В., Шевандо М. П., Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Физико-химические процессы, протекающие при обжиге керамического кирпича с использованием золы ТЭС и карбонатного шлама // *Баш. хим. ж.* № 5. Р. 23–29.

130. Арискина Р.А., Михайлова Е.В., Суворкина А.В., Салахов А.М. Опыт применения техногенных отходов в производстве керамических материалов (обзор за 2000-2017 гг.) // Вестник Казанского технологического университета. 2017. № 15. Р. 37–41.
131. Skripnikova N., Semenovych M., Shekhovtsov V. Anorthite-based building ceramics // Magazine of Civil Engineering. 2023. Vol. 1, № 117. Р. 11706.
132. Попильский, Р.Я., Кондратов Ф.В. Прессование керамических порошков. Москва: Металлургия, 1968. 272 р.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



**Общество с ограниченной ответственностью
«Мазуровский кирпичный завод»**

650021, Россия, Кемеровская обл. г. Кемерово, ул. Грузовая, 23
Почтовый адрес: 650021, Россия, Кемеровская обл.,
г. Кемерово, а/я 2600, тел./факс: 8 (3842) 57-16-74, 57-16-20

ОГРН 1044205025765, ИНН 4205067074 / КПП 420501001
электронный адрес: info@mkz.hcsds.ru,
сайт: www.mkz42.ru

Заключение

Согласно договору 114/517 от 16.10.2017г. «Об оказании услуг по испытанию золошлаковой смеси на пригодность для производства кирпича», заводом была произведена опытная партия кирпича керамического формата 1НФ в количестве 65520 шт. с использованием глины Мазуровского месторождения, ЗШМ ЕВРАЗ в количестве 10%.

От опытной партии был отобран кирпич для проведения испытаний на соответствие ГОСТ 530-2012 по следующим показателям:

1. Внешний вид, размеры и отклонения от номинальных размеров - метод испытания по ГОСТ 530-2012;
2. Средняя плотность - метод испытания по ГОСТ 7025-91;
3. Пределы прочности при изгибе и сжатии - метод испытания по ГОСТ 8462-85.

Испытания проводились с использованием поверенных СИ и оборудования:

1. Пресс гидравлический МС-1000, свидетельство о поверке №4395 от 07.02.2017г.
2. Угольник, паспорт поверки от 15.06.2017г.
3. Штангенциркуль, свидетельство о поверке №26210 от 23.08.2017г.
4. Линейка, паспорт поверки от 15.06.2017г.
5. Весы электронные GP5202. Свидетельство о поверке №10814 от 26.04.2017г.

Результаты испытаний

Цвет полученных в результате выпуска опытной партии образцов кирпича с использованием ЗШМ ЕВРАЗ – выраженный терракотовый, количество трещин и предельные отклонения от номинальных размеров, перпендикулярности, плоскостности не превышают допустимые значения п.4.2.2, п.4.2.3, п.4.2.4 по ГОСТ 530-2012.

Прочностные показатели и класс средней плотности указаны в таблице 1:

Таблица 1 – Пределы прочности при сжатии и изгибе

№ образца	Длина, м	Ширина, м	Толщина, м	Масса, кг	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа
1	0,249	0,119	0,064	3,569	1978	4,5	30,3
	0,249	0,119	0,064				
2	0,249	0,119	0,064	3,557	1973	4,6	31,7
	0,249	0,119	0,064				
3	0,249	0,119	0,064	3,568	1985	4,3	31,0
	0,249	0,119	0,064				
4	0,249	0,119	0,064	3,522	1955	4,6	31,5
	0,249	0,119	0,064				
5	0,249	0,119	0,064	3,556	1972	4,7	30,8
	0,249	0,119	0,064				
Среднее значение				3,554	1973	4,54	30,9

Предел прочности кирпича при сжатии определяли на целом кирпиче, выравнивание опорных поверхностей кирпичей производили с использованием технического войлока. Согласно ГОСТ 530-2012 по прочностным характеристикам кирпич соответствует М175, класс средней плотности изделия 2,0.

Введение золошлаковой смеси АО «ЕВРАЗ ЗСМК» в состав шихты для производства полнотелого керамического кирпича считаем перспективной.

Генеральный директор



Богданов С.Г.

Исп. Синкина Е.В.
м. г. 8-923-509-99-81