

**КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ
НА ОСНОВЕ ЗАКАРБОНИЗОВАННОГО СУГЛИНКА
С ГРАНУЛИРОВАННЫМИ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫМИ ДОБАВКАМИ**

Приведены результаты исследований керамических материалов на основе закарбонизованного суглинка с органо-кремнеземистыми добавками техногенного происхождения.

Ключевые слова: закарбонизованный суглинок, комплексные добавки, направленное фазообразование, лицевые керамические изделия, повышенная морозостойкость.

Проблема выпуска керамических изделий с улучшенными эксплуатационными показателями, в том числе повышенной морозостойкостью и стойкостью к агрессивной атмосфере урбанизированных территорий, является одной из ключевых задач строительного материаловедения.

В Иркутской области не производятся керамические стеновые изделия повышенной морозостойкости (F50 и более) из-за отсутствия кондиционного глинистого сырья. Это приводит к удорожанию строительства в связи с применением привозных лицевого материалов или необходимостью создания защитных слоев на рядовых изделиях.

Выпуск керамических изделий из некондиционного сырья предопределяет избыточную энергоемкость производства. Так, принятый на Братском кирпичном заводе порошково-пластический способ переработки закарбонизованного суглинка увеличивает себестоимость изделий на 30-35 % и резко снижает рентабельность производства, обеспечивая выпуск лицевого рядовых изделий (F25-F35).

Необходима разработка приемов регулирования структурообразования керамического черепка для обеспечения формирования оптимальной поровой структуры и микроармирования стенок пор, что повысит стойкость изделий в суровых климатических условиях Сибири и Крайнего Севера.

Один из эффективных способов направленного регулирования структуры и свойств материалов – использование корректирующих добавок.

Для закарбонизованного глинистого сырья рационально применение кремнеземсодержащих добавок, которые при обжиге связывают оксиды кальция и магния в долговечные минеральные фазы. В Иркутской области целесообразна разработка кремнеземсодержащих добавок на основе крупнотоннажного отхода – пыли газоочистки ферросплавного производства (ПГПФ). Ежегодное образование ПГПФ на Братском заводе ферросплавов и ОАО «Кремний» (г. Шелехов) достигает 4000 тонн.

Цель работы: создание керамических стеновых материалов повышенной стойкости из закарбонизованного суглинка с применением комплексных органо-кремнеземистых добавок на основе техногенного сырья.

Задачи исследования:

1. Обоснование вида активационного воздействия на закарбонизованное глинистое сырье для получения керамических материалов повышенной морозостойкости.

2. Исследование свойств сырьевых компонентов (природного и техногенного происхождения), разработка способов изготовления комплексных органо-кремнеземистых добавок на основе ПГПФ.

* - автор, с которым следует вести переписку.

3. Оптимизация технологических параметров изготовления керамических стеновых материалов с органомремнеземистыми добавками.

П.П. Будниковым, П.А. Ребиндером, Г.И. Книгиной, Р.З. Рахимовым, Н.Г. Чумаченко, В.Ф. Павловым, Г.И. Стороженко, А.Е. Бурученко и др. разработаны научно-обоснованные методы формирования и регулирования структуры керамических масс, однако известные способы не обеспечивают существенного повышения стойкости в процессе эксплуатации керамических изделий на основе закарбонизованного суглинистого сырья.

Многие отечественные и зарубежные технологии переработки некондиционного сырья основаны на активационных процессах, направленных на изменение физико-химических свойств сырья.

Сочетание кремнеземсодержащего ультрадисперсного отхода (ПГПФ) с органическим жидким (побочный продукт лесохимии) или твердым (уголь) компонентом позволит получить комплексную органоминеральную добавку, которая при обжиге поризует керамический черепок и микроармирует стенки пор новообразованиями.

Органическая составляющая таких добавок активизирует спекание черепка путем создания внутренней восстановительной среды и микроразогрева стенок пор [1-3].

В процессе обжига минеральная составляющая комплексных добавок может связывать вредные примеси (в том числе свободные оксиды кальция и магния) в полезные новообразования.

Однако сопоставление уровня развития теории и практики процессов направленного структурообразования в строительной керамике показывает, что несмотря на примеры успешного использования, основы его для закарбонизованных суглинков изучены недостаточно. Разработка методов получения долговечных структур материалов из такого сырья является технологической задачей данной работы.

В качестве глинистого сырья применялся закарбонизованный суглинок Анзетбинского месторождения, содержащий 20–25 мас. % кальцита и доломита. Суглинок является тяжелым или пылеватым с низким содержанием глинистых частиц 10,92 %, по числу пластичности (8,2) относится к умеренно пластичным породам. Химический состав суглинка, мас. %: SiO_2 – 54,34; Al_2O_3 – 12,44; TiO_2 – 0,71; Fe_2O_3 – 3,84; FeO – 1,43; CaO – 5,84; MgO – 5,44; Na_2O – 2,0; K_2O – 2,66; потери при прокаливании – 10,36.

В качестве минерального компонента корректирующих добавок использовалась пыль газоочистки производства ферросплавов (ПГПФ). ПГПФ является ультрадисперсным отходом Братского завода ферросплавов, содержащим аморфный оксид кремния до 82 мас. %. Насыпная плотность до 350 кг/м³. По данным лаборатории ООО «Братский завод ферросплавов» химический состав ПГПФ (в мас. %): SiO_2 – 81,3; Fe_2O_3 – 1,12; MgO – 3,21; Na_2O – 0,96; K_2O – 1,52; Al_2O_3 – 1,03; CaO – 0,52; SO_3 – 0,63; орг. С – 5,5.

На основе ПГПФ получены два вида гранулированных комплексных добавок размером до 3 мм:

– гранулированная добавка Д1 (путем окатывания частиц угля Ирша-Бородинского месторождения размером до 2 мм в ПГПФ на тарельчатом грануляторе при капельном орошении водой). Соотношение угля и ПГПФ по массе – 1:1;

– гранулированная добавка Д2 (путем пропуска через дырчатые вальцы пластичной массы ПГПФ и кислот жирных талловых омыленных (КЖТО), которые являются побочным продуктом сульфатной варки целлюлозы). Соотношение ПГПФ и КЖТО по массе – 1:0,7.

КЖТО образуются в результате переработки хвойной древесины на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности (Филиал ОАО «Группа «Илим» в Братском районе ЦП-2) и представляют собой жидкость желтого цвета, состоя-

щую из натриевых солей природных растительных жиров фракции C16 – C22 (ТУ 13-7308058-15-90).

Результаты газохроматографического анализа (рис. 1), проведенного на базе НГУ, показали преобладание в КЖТО кислот типа methyl oleate (41,8 %) и methyl linoleate (31,6 %).

Теоретическими предпосылками использования КЖТО в качестве компонента комплексной добавки является следующее. Соли жирных талловых кислот проявляют свойства ПАВ, что предопределяет увеличение пластичности глиномасс и повышение плотности упаковки частиц в сырце при формовании.

Изучение поверхностного натяжения водных растворов КЖТО на кафедре физики БрГУ с помощью катетометра показало, что введение 16...27 % КЖТО снижает поверхностное натяжение растворов на 13...17 %.

Термическая деструкция КЖТО при обжиге керамической массы обеспечит обогащение внутренней газовой среды газами-восстановителями и парами воды. Последние интенсифицируют разложение

карбонатов кальция и магния, в глиномассе, что активизирует раннее минералообразование. При выгорании КЖТО возможен микроразогрев участка обжигаемого материала вокруг органической частицы, что интенсифицирует кристаллизацию долговечных фаз на поверхности образующихся пор.

С помощью метода математического планирования эксперимента были выявлены рациональные составы и оптимальные температуры обжига керамических материалов с использованием разработанных органоминеральных комплексов.

Эксперименты проводились в соответствии с математическим планом, который предусматривает варьирование двух факторов на трех уровнях (таблица 1).

В качестве откликов изучены средняя и истинная плотности, прочности при сжатии в сухом, влажном и водонасыщенном (при вакуумировании) состоянии, водопоглощение и водонасыщение по массе, коэффициент размягчения, коэффициент конструктивного качества (таблица 2, 3).

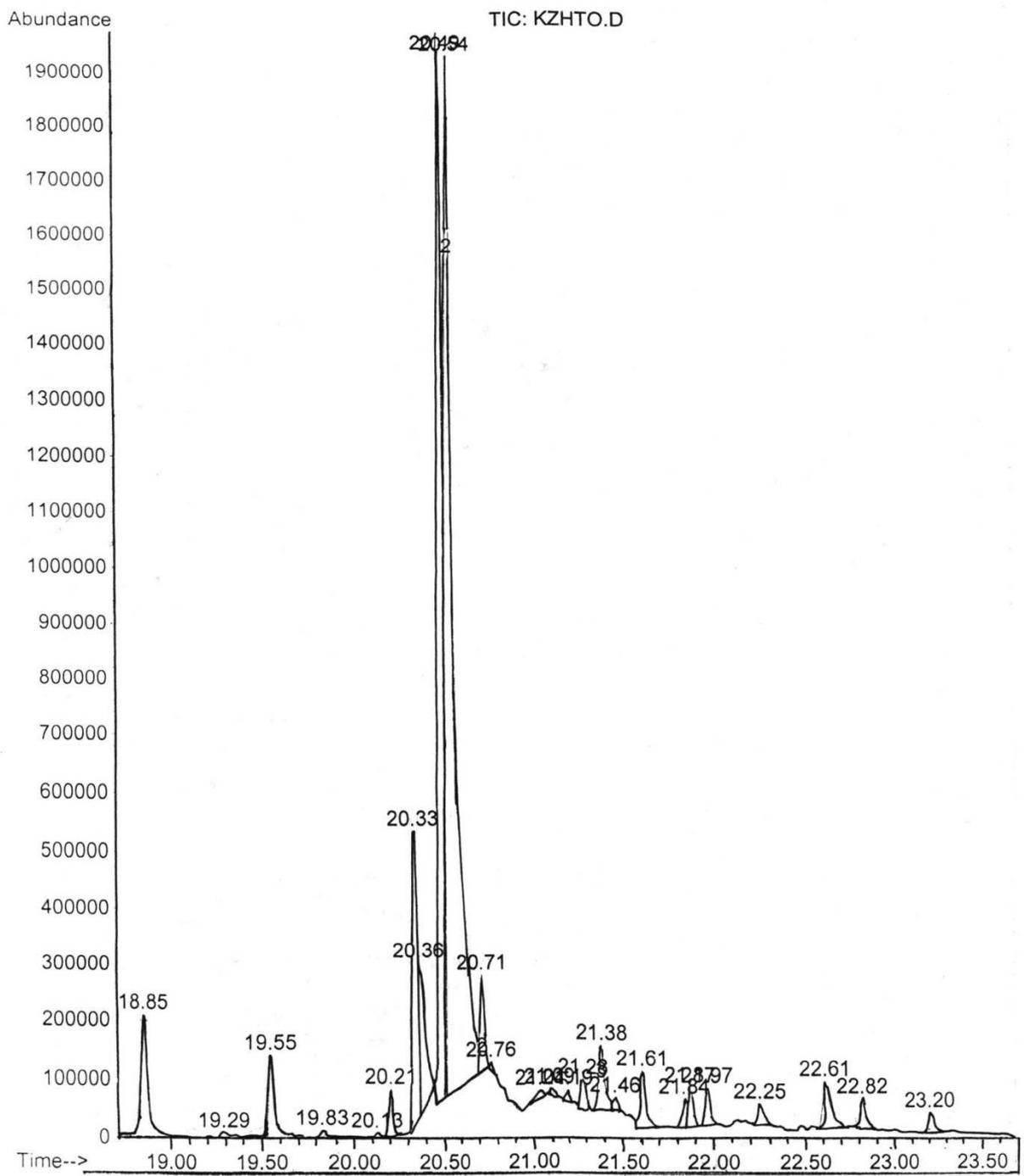


Рис. 1. Диаграмма газохроматографического анализа.

Таблица 1

Уровни и факторы варьирования

Уровень варьирования	Кодированное обозначение	Количество Д1 (Д2) мас. % X_1	Температура обжига, °С X_2
Нижний ($X_{i \min}$)	-1	3 (1)	850
Средний ($X_{i 0}$)	0	5 (3)	900
Верхний ($X_{i \max}$)	+1	7 (5)	950
Интервал варьирования (ΔX_i)	-	2	50

Таблица 2

Отклики экспериментов при испытании материала с добавкой Д1

№ опыта	Количество добавки, мас. %	Температура обжига, °С	Средняя плотность, кг/м ³	Истинная плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа			водопоглощение, мас. %	водонасыщение, мас. %	Коэффициент размягчения	ККК×10 ⁻² , МПа/(кг/м ³)
					обожженного	влажного	водонасыщенного				
1	7	950	1670	2,68	21,7	26,8	26,2	16,6	18,4	1,24	1,30
2	3	950	1740	2,68	33,6	35,8	34,9	16,3	17,0	1,07	1,93
3	7	850	1720	2,68	19,5	25,9	27,3	17,4	17,8	1,33	1,13
4	3	850	1750	2,62	30,5	34,5	32,5	16,1	16,2	1,13	1,74
5	5	900	1720	2,68	28,0	32,6	23,6	17,2	17,5	1,16	1,63
6	7	900	1690	2,68	24,8	31,0	26,4	16,9	18,0	1,25	1,47
7	3	900	1750	2,62	28,4	31,4	30,2	16,4	16,5	1,11	1,62
8	5	950	1720	2,62	25,1	30,6	29,9	17,3	18,0	1,22	1,46
9	5	850	1720	2,68	28,9	29,1	34,0	17,3	17,2	1,01	1,68

Отклики экспериментов при испытании материала с добавкой Д2

№ опыта	Количество добавки, мас. %	Температура обжига, °С	Средняя плотность, кг/м ³	Истинная плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа			водопоглощение, мас. %	водонасыщение, мас. %	Коэффициент размягчения	ККК×10 ⁻² , МПа/(кг/м ³)
					обожженного	влажного	водонасыщенного				
1	5	950	1680	2,62	34,2	24,7	23,7	17,7	17,9	0,72	2,04
2	1	950	1760	2,42	28,8	26,0	28,0	16,6	17,2	0,90	1,64
3	5	850	1770	2,39	36,2	31,5	31,4	17,1	19,3	0,87	2,05
4	1	850	1830	2,36	38,2	26,0	34,8	16,1	16,2	0,68	2,09
5	3	900	1740	2,48	28,2	30,9	31,6	17,3	17,8	1,10	1,62
6	5	900	1720	2,51	32,5	33,3	36,4	17,9	18,5	1,03	1,89
7	1	900	1790	2,45	41,1	35,9	36,9	15,9	16,3	0,87	2,29
8	3	950	1700	2,62	28,9	24,6	22,7	17,8	18,2	0,85	1,70
9	3	850	1780	2,39	35,8	35,8	35,6	17,2	18,1	1,00	2,01

Полученные адекватные уравнения регрессии (таблица 4) использованы для построения графика зависимостей.

Выявлено, что прочность при сжатии мало зависит от температуры обжига в диапазоне 850-950 °С, однако расход добавки Д1 существенно влияет на этот показатель (рис. 2).

Показано, что при всех изученных расходах добавки Д1 процесс спекания активизируется с ростом температуры обжига, что сопровождается упрочнением черепка и снижением его водопогло-

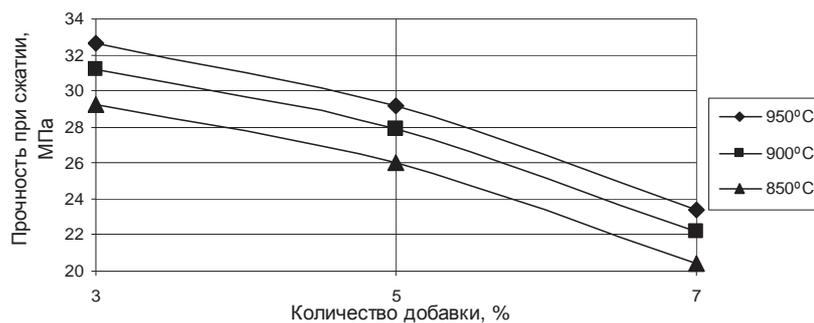
щения. Особенно ярко это проявляется при повышенных расходах добавки Д1 (5-7 %).

Максимальные значения коэффициента конструктивного качества ($1,93 \times 10^{-2}$ МПа/(кг/м³)) достигаются при расходе добавки Д1 3 мас. % и температуре обжига 900-950 °С. Коэффициент размягчения при этом составляет 1,1-1,12, что свидетельствует о способности черепка к упрочнению при увлажнении (рис. 3).

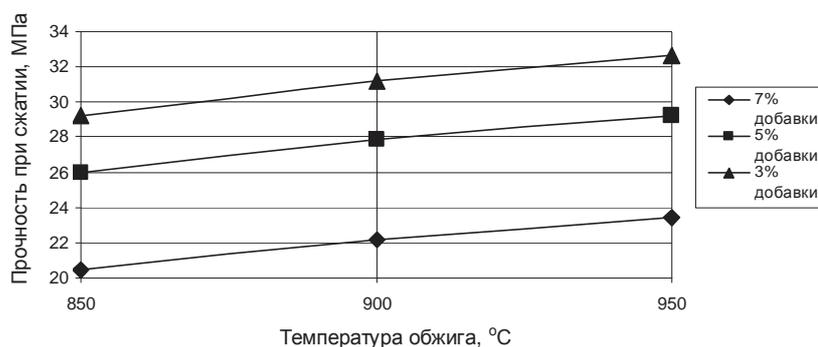
Таблица 4

Уравнения регрессии для кодированных значений переменных

материал с добавкой Д1	материал с добавкой Д2
<p>1. средняя плотность: $Y_1 = 1720 - 26,67 \cdot x_1 - 10 \cdot x_2 - 10 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>2. истинная плотность: $Y_2 = 2,66 + 0,02 \cdot x_1 - 1,22x_2 + 1,09x_1^2 + 1,01x_2^2 - 0,15 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>3. прочность при сжатии: $Y_3 = 27,68 - 4,42 \cdot x_1 + 0,25 \cdot x_2 - 0,92 \cdot x_1^2 - 0,52 \cdot x_2^2 - 0,23 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>4. прочность при сжатии влажного материала: $Y_4 = 31,58 - 3 \cdot x_1 + 0,62 \cdot x_2 + 0,13 \cdot x_1^2 - 1,22 \cdot x_2^2 - 0,1 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>5. прочность при сжатии водонасыщенного материала: $Y_5 = 26,46 - 2,95 \cdot x_1 - 0,47 \cdot x_2 + 0,42 \cdot x_1^2 + 4,07 \cdot x_2^2 - 0,88 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>6. водопоглощение по массе: $Y_6 = 17,27 + 0,35 \cdot x_1 - 0,1 \cdot x_2 - 0,65 \cdot x_1^2 - 0,25 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>7. водопоглощение при вакуумировании (водонасыщение): $Y_7 = 17,5 + 0,75 \cdot x_1 + 0,37 \cdot x_2 - 0,25 \cdot x_1^2 + 0,1 \cdot x_2^2 - 0,05 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>8. коэффициент размягчения: $Y_8 = 1,13 + 0,9 \cdot x_1 + 0,01 \cdot x_2 + 0,06 \cdot x_1^2 - 0,01 \cdot x_2^2 - 0,01 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>9. коэффициент конструктивного качества: $Y_9 = 1,61 - 0,23 \cdot x_1 + 0,02 \cdot x_2 - 0,06 \cdot x_1^2 - 0,03 \cdot x_2^2 - 0,01 \cdot x_1 \cdot x_2$</p>	<p>1. средняя плотность: $Y_1 = 1,74 - 0,04 \cdot x_1 - 0,04 \cdot x_2 + 0,02 \cdot x_1^2 + 0,003 \cdot x_2^2 - 0,005 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>2. истинная плотность: $Y_2 = 2,51 + 0,05 \cdot x_1 + 0,09 \cdot x_2 - 0,04 \cdot x_1^2 - 0,01 \cdot x_2^2 + 0,04 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>3. прочность при сжатии: $Y_3 = 31,1 - 0,88 \cdot x_1 - 3,06 \cdot x_2 + 4,22 \cdot x_1^2 - 0,21 \cdot x_2^2 + 1,85 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>4. прочность при сжатии влажного материала: $Y_4 = 33,93 + 0,28 \cdot x_1 - 3 \cdot x_2 - 0,865 \cdot x_1^2 - 5,25 \cdot x_2^2 - 1,69 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>5. прочность при сжатии водонасыщенного материала: $Y_5 = 33,67 - 1,35 \cdot x_1 - 4,55 \cdot x_2 + 1,91 \cdot x_1^2 - 5,6 \cdot x_2^2 - 0,22 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>6. водопоглощение по массе: $Y_6 = 17,4 + 0,67 \cdot x_1 + 0,28 \cdot x_2 - 0,58 \cdot x_1^2 + 0,04 \cdot x_2^2 + 0,02 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>7. водопоглощение при вакуумировании (водонасыщение): $Y_7 = 17,86 + 1 \cdot x_1 - 0,07 \cdot x_2 - 0,51 \cdot x_1^2 + 0,3 \cdot x_2^2 - 0,58 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>8. коэффициент размягчения: $Y_8 = 1,09 + 0,03 \cdot x_1 - 0,01 \cdot x_2 + -0,14 \cdot x_1^2 - 0,16 \cdot x_2^2 - 0,09 \cdot x_1 \cdot x_2$</p> <p>9. коэффициент конструктивного качества: $Y_9 = 1,78 - 0,007 \cdot x_1 - 0,13 \cdot x_2 + 0,22 \cdot x_1^2 - 0,01 \cdot x_2^2 + 0,11 \cdot x_1 \cdot x_2$</p>

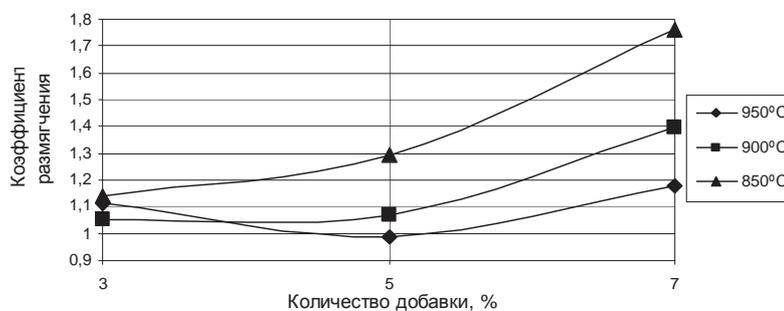


а)

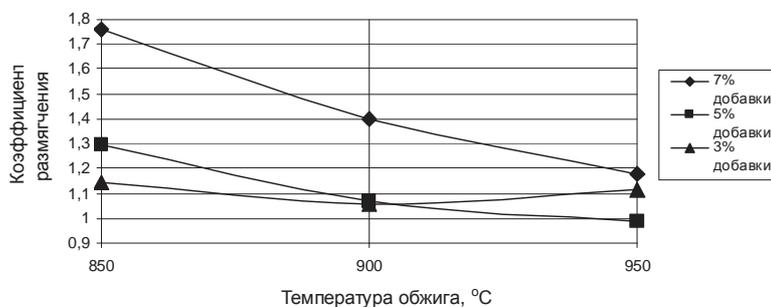


б)

Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии от количества добавки Д1 (а) и температуры обжига (б).



а)



б)

Рис. 3. Зависимость коэффициента размягчения от количества добавки Д1 (а) и температуры обжига (б).

Различия в фазовом составе материала, полученного при разных дозировках добавки, подтверждаются различием показателей истинной плотности черепка, обожженного при 900 °С. Повышение температуры обжига до 950 °С сближает показатели истинной плотности материалов с рассмотренными расходами Д1.

Рациональной температурой обжига в лабораторных условиях является 950 °С при расходе добавки Д1 3мас. %. Керамический материал при этом обладает максимальным показателем ККК – $1,93 \times 10^{-2}$ МПа/(кг/м³).

Введение добавки Д2 в глиномассу, как и использование добавки Д1, обеспечивает снижение средней плотности материала, что обусловлено выгоранием органической части добавок и приводит к

росту водопоглощения и улучшению теплозащитных свойств материала.

Использование добавки Д2 также существенно влияет на прочностные характеристики. Выгорание КЖТО при обжиге несколько снижает прочность при сжатии керамического черепка. Более ярко это проявляется при расходе Д2 1 %, ослабляется при 3 % и нивелируется – при 5 % (рис. 4).

Увлажнение (при нормальных условиях) или насыщение водой (при вакуумировании) материалов, обожженных при 850–900 °С, приводит к приросту прочности. Это отражается в росте коэффициента размягчения, который достигает максимального значения (1,1) при расходе добавки 3 % и температуре обжига 900 °С (рис. 5).

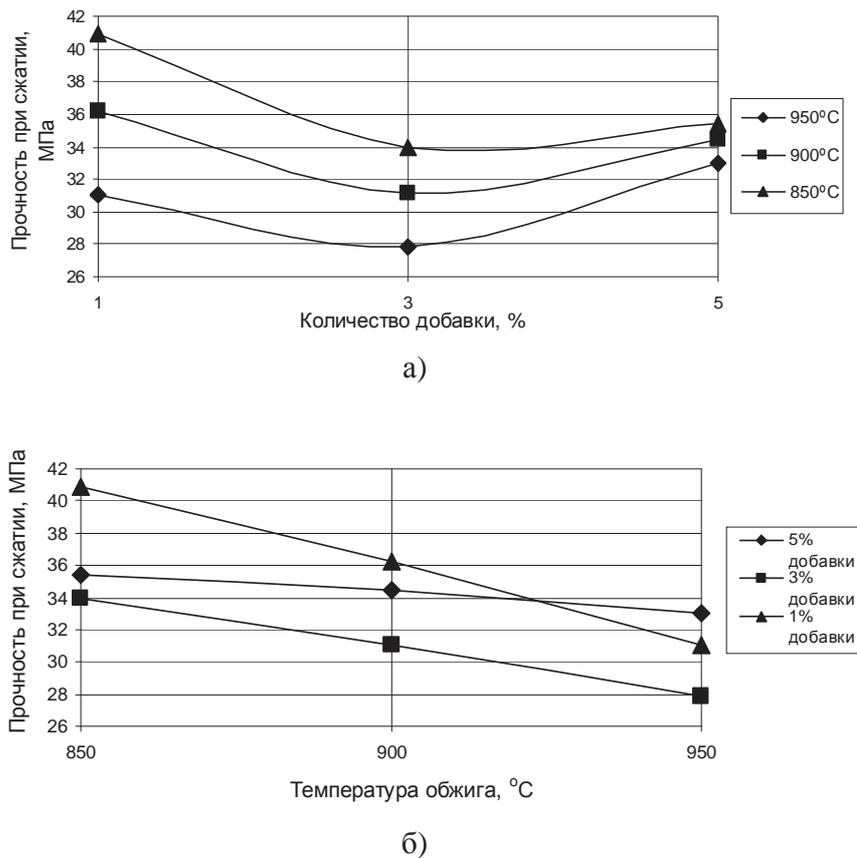


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии от количества добавки Д2 (а) и температуры обжига (б).

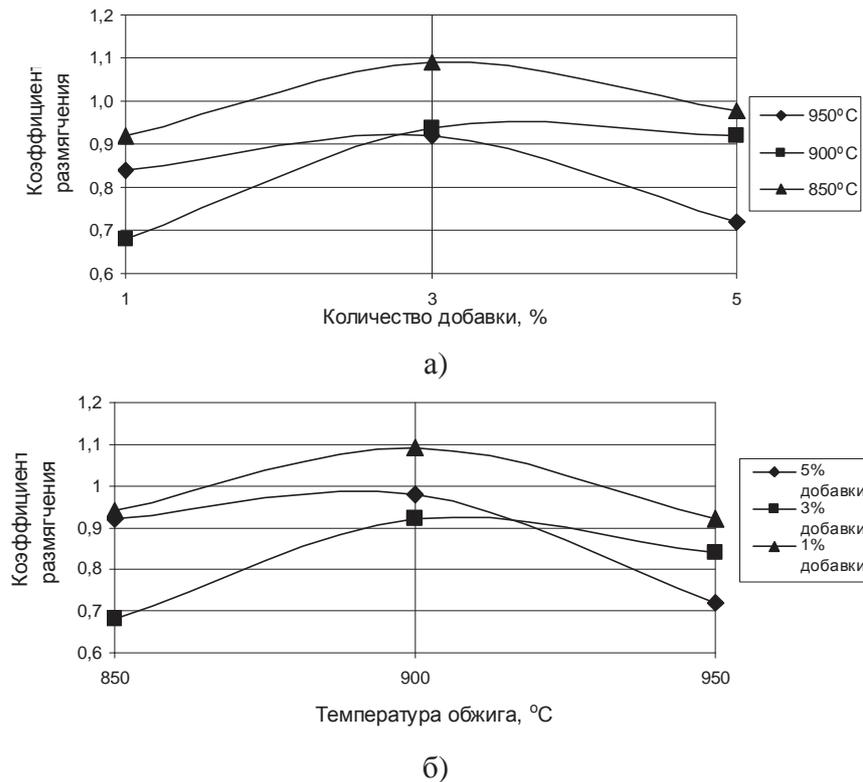


Рис. 5. Зависимость коэффициента размягчения от количества добавки Д2 (а) и температуры обжига (б).

Вероятно, в этих условиях формируются минеральные фазы (силикаты и алюмосиликаты кальция), способные к гидратному твердению. При увлажнении происходит их гидратация и упрочнение стенок пор материала. Это подтверждается результатами испытаний на морозостойкость, где зафиксирован прирост прочности материала после 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания в водонасыщенном состоянии (таблица 2).

Выявлено, что в материале с 3 % добавки Д2 огневая усадка максимальна при всех рассмотренных температурах обжига. Это свидетельствует об интенсификации образования жидкой фазы, стягивающей стенки капилляров при термообработке. Важно отметить, что наряду с процессом поризации черепка при обжиге протекает изменение фазового состава стенок пор. Это отражается в росте ис-

тинной плотности (рис. 6) и упрочнении материала с повышенными расходами добавки с 3 % до 5 % (рис. 4а). Наиболее полно этот процесс развивается в материалах с добавкой 3 % и 5 %. Комплексный анализ физико-технических свойств материалов показал, что рациональный расход добавки Д2 составляет 3 % при температуре обжига 900 °С.

Сравнительные характеристики физико-механических свойств керамических материалов рациональных составов с использованием предлагаемых органоминеральных добавок приведены в таблице 5.

Необходимо отметить, что при использовании разработанных органоминеральных добавок происходит упрочнение материала после 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания на 17...22 % в сравнении с бездобавочным вариантом.

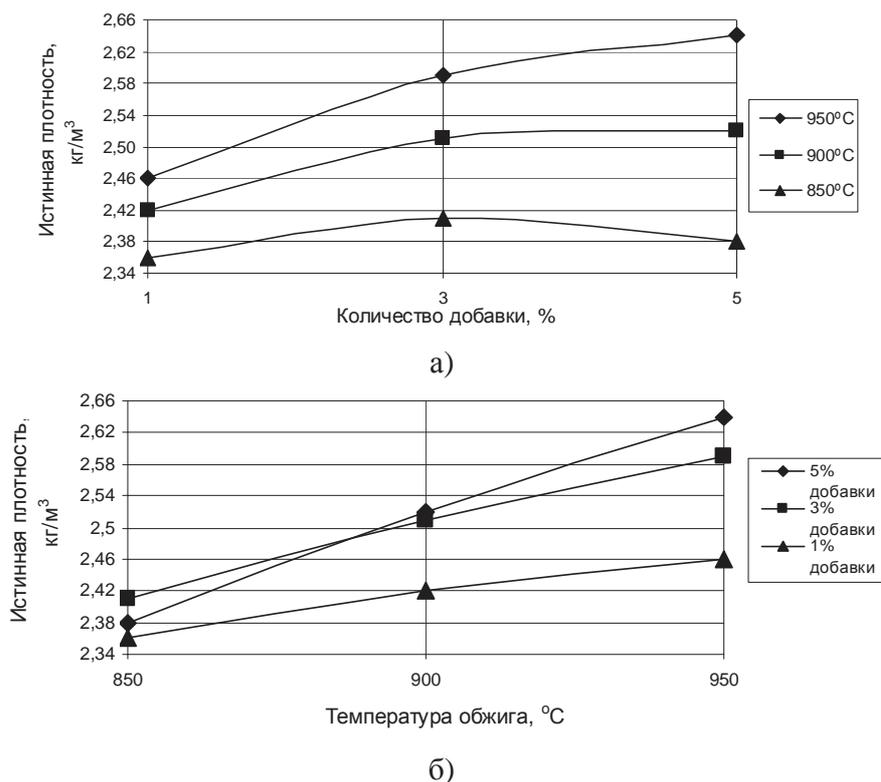


Рис. 6. Зависимость истинной плотности от количества добавки Д2 (а) и температуры обжига (б).

Таблица 5

Физико-механические свойства керамических материалов

Состав шихт и температура обжига	Средняя плотность, кг/м ³	Истинная плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при сжатии в водонасыщенном состоянии, МПа	Водопоглощение, мас. %	Коэффициент размягчения	Коэффициент конструктивного качества, $\times 10^{-2}$, МПа/(кг·м ³)
Суглинок +3 % Д1 (950 °C)	1740	2,7	33,6	34,9	16,3	1,1	1,93
Суглинок +3 % Д2 (900 °C)	1740	2,5	28,2	31,9	17,3	1,1	1,83
Суглинок без добавок (950 °C)	1820	–	32,0	30,4	17,5	0,95	1,76

Основными выводами является следующее:

1. Грануляция позволяет получить на основе пыли газоочистки ферросплавных производств органоминеральные добавки размером до 3 мм, удобные для транспортирования и полностью готовые к применению на керамических предприятиях. Использование техногенного компонента (ППФ) в качестве минеральной части добавки способствует снижению экологической напряженности в регионе за счет предотвращения размещения отхода в шламохранилищах.

2. Применение в составе комплексной добавки органического компонента (угля или побочного продукта лесохимии – кислот жирных талловых омыленных) обеспечивает внутреннее газовыделение в материале при обжиге с созданием восстановительной среды и микроразогревом поверхности образующихся пор, что интенсифицирует связывание вредных карбонатных примесей и микроармирование стенок пор полезными кальцийсодержащими кристаллическими фазами.

3. Введение предлагаемых гранулированных добавок на основе ППФ позволяет снизить среднюю плотность, увеличить прочность при сжатии в водонасыщенном состоянии, повысить морозостойкость изделий из закарбонизованного суглинка.

Литература

1. Лохова Н. А. Морозостойкие строительные керамические материалы и изделия на основе кремнеземистого сырья : монография. Братск: БрГУ, 2009. 268 с.

2. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий : пат. 2399599 С04В 35/14 Рос. Федерация. № заявки 2009105310/03; заявл. 16.02.09; опубл. 20.09.10, Бюл. № 26. 7 с.

3. Сайбулатов С. Ж. Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС. М. : Стройиздат, 1990. 248 с.

УДК 69.002.68; 69:658.567; 69.002.8

*С.А. Белых *, Э.Э. Буянова, М.Н. Черниговская, А.О. Брылякова*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ ПРОИЗВОДСТВА БЕЗОБЖИГОВОГО ЗОЛЬНОГО ГРАВИЯ

Изучен опыт производства и использования безобжигового зольного гравия в строительстве, разработана технология производства облегченного безобжигового зольного гравия, подобран оптимальный состав сырьевой смеси, заданы основные параметры технологического процесса. Определены основные физико-механические свойства материала, полученного в лабораторных условиях

Ключевые слова: безобжиговый зольный гравий облегченный, искусственные пористые заполнители на основе зол ТЭС, способ получения гранулированных материалов.

В настоящее время уделяется большое внимание переходу строительного ком-

плекса к ресурсосберегающим и безотходным технологиям [1]. Комплексное