

5. Lobanov D.V., Yanyushkin A.S., Rychkov D.A. Optimization of the cutting tool choice based on the comparative analysis methods // Fundamental'nye i prikladnye problem tekhniki i tekhnologii, 2010. № 5-2. S. 23 – 31.
6. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu., Vasil'yev E.V., Popov A.Yu. The combined electric diamond grinding of tool steel: monogr. Bratsk, 2009. 228 s.
7. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu. Surface roughness after grinding by the dual etching method // Ob'edinenny nauchny zhurnal. 2002. № 21. S. 65-67.
8. Lobanov D.V., Yanyushkin A.S., Rychkov D.A., Petrov N.P. Optimal organization of tools for machining composites // Russian Engineering Research. 2011. T. 31. No. 2. P. 156-157.
9. Yanyushkin A.S., Arkhipov P.V., Eresko S.P. The hard alloy surface quality at the combined electrodiamond grinding with continuous wheel dressing // Naukoemkiye tekhnologii v mashinostroenii. 2012. № 5. S. 26-31.
10. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu. The diamond wheel surface after rapid steel electrodiamond grinding // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennye i inzhenernye nauki – razvitiyu regionov Sibiri. 2002. T. 2. S. 146-151.
11. Yanyushkin A.S. The technique of the cutting tools electrodiamond sharpening and the methods to implement it: monogr. Stary Oskol: TNT, 2013. 336 s.
12. Kozlov A.M., Boglov D.V. Simulation of the combined abrasive processing // Fundamental'nye i prikladnye problem tekhniki i tekhnologii. 2010. № 2. S. 50-53.
13. Marchenko Y.V., Aleksandrov A.V., Samodumsky Yu.M., Ivanov V.V. The analysis of the methods of the roughness qualitative and quantitative assessment and the development of a device to assess surface roughness of the samples treated in free abrasive environments // Fundamental'nye i prikladnye problem tekhniki i tekhnologii. 2011. № 3. S. 79-84.
14. Ivanov V.V., Selemenov M.F., Marchenko Yu.V. Forming of vibrational mechanochemical solid coatings on the basis of molybdenum disulfide // Fundamental'nye i prikladnye problem tekhniki i tekhnologii. 2011. № 2. S. 73-78.
15. Yanyushkin A.S., Lobanov D.V., Arkhipov P.V. Loss of the diamond wheels cutting ability on a metal bond at the composite materials grinding // Vestn. Sibir. aerokosmicheskogo un-ta im. akad. M.F. Reshetneva. 2013. № 1. S. 178-183.
16. Arkhipov P.V., Lobanov D.V., Yanyushkin A.S. The improvement of the equipment for the combined treatment processes // Vestn. Tajik. tekhn. un-ta. 2013. T. 2. № 2. S. 32-37.
17. Lobanov D.V., Yanyushkin A.S. Tooling backup technology for manufacturing products from composite nonmetallic materials: monogr. Stary Oskol: TNT, 2012. 296 s.
18. Rychkov D.A., Yanyushkin A.S., Lobanov D.V. The criterion assessment of the cutting tool design on through the example of an interlocking side milling cutter to handle composite materials // Glavny mekhanik. 2011. № 5. S. 48-54.
20. Yanyushkin A.S., Yakimov S.A., Lobanov D.V. The state of the solid-state tool ground by different methods of electrodiamond handling // Vestn. Irkut. region. otd. Akad. nauk vyssh. shkoly Ros. Federatsii. 2006. № 2. S. 100-104.
21. Lobanov D.V., Yanyushkin A.S. The analysis of the milling modular tool constructive solutions to handle composite materials // Tekhnologiya mashinostrieniya. 2011. № 10. S. 20-25.
22. Yanyushkin A.S., Lobanov D.V. Interlocking side mill for wood processing: pat. 2228261. Ros. Federatsiya. № 2002117387/022002117387/02; zayavl. 28.06.2002; opubl. 10.05.04, Byul. № 13.
23. Yanyushkin A.S., Eresko S.P., Lobanov D.V. The device for the combined diamond handling with continuous wheel dressing: pat. 2239525. Ros. Federatsiya. No.2003105413; zayavl. 2.25.2003; opubl. 11.10.2004. Byul. № 31.
24. Yanyushkin A.S., Lobanov D.V., Arkhipov P.V. The design of a cathode for wheel dressing at the combined electrodiamond handling: pat. 2446039. Ros. Federatsiya. zayavl. 25.03.10; opubl. 27.09.2012. Byul. № 9.
25. Yanyushkin A.S., Sur'yev A.A., Yakimov S.A., Arkhipov P.V. The automatic method to control the process of the continuous electrochemical wheel dressing and a device to implement this: pat. 2304504. Ros. Federatsiya. zayavl. 31.01.2005. opubl. 20.08.07. Byul. № 23.
26. Yanyushkin A.S., Sur'yev A.A., Slepenco E.A. Calculation of voltage and current density for dressing in the electric circuit at the combined grinding: certifi. 2004611425 Ros. Federatsiya. opubl. 07.06.04.

УДК 691.41

## Влияние шламового отхода алюминиевого производства на структурообразование глино-кремнеземистого керамического материала

Н.А. Лохова<sup>a</sup>, И.А. Макарова<sup>b</sup>, А.Л. Макарова<sup>c</sup>

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

<sup>a</sup>nlokhova@yandex.ru, <sup>b</sup>makarovabrgy@yandex.ru, <sup>c</sup>makarovabrgu@yandex.ru

Статья поступила 15.07.2013, принята 29.09.2013

*Получение светложгущихся стеновых керамических материалов пониженной средней плотности возможно на основе пыли газоочистки производства ферросплавов. Для направленного регулирования прочности и морозостойкости кремнеземистого черепка использован комбинированный флюс – добавка закарбонизованного суглинка и шлама газоочистки рекультивированного шламоотстойника алюминиевого производства. Использование комбинированного флюса обеспечивает более полное выгорание органических примесей и активизирует процессы спекания при обжиге. Это происходит за счет термической деформации суглинка, обеспечивающей образование паров воды и диоксида углерода, и наличия активных плавней в шламе газоочистки. Методом математического планирования эксперимента установлено, что рациональная температура обжига (до 950 °С) и расход комбинированного флюса (суглинок 30 %, ШГ 5-15 %) обеспечивают получение черепка с заданной морозостойкостью (F35 – F50) и прочностью при сжатии не ниже 10 МПа. Установлено, что обожженный при 800 °С черепок содержит кварц, полевые шпаты, кристобалит и алюминаты кальция. При этом в структуре керамического черепка формируется значительный объем пор размером до 10 мкм (в том числе безопасных – до 0,1 мкм и промежуточных – 0,5-10 мкм), которые позитивно влияют на морозостойкость.*

**Ключевые слова:** глино-кремнеземистый керамический материал, пыль газоочистки производства ферросплавов, закарбонизованный суглинок, шлам газоочистки рекультивированного шламонакопителя алюминиевого производства, комбинированный флюс.

## Effect of slurry waste of aluminum production on structure formation of clay and silica ceramic material

N.A. Lokhova<sup>a</sup>, I.A. Makarova<sup>b</sup>, A.L. Makarova<sup>c</sup>

Bratsk State University, 40 Makarenko st., Bratsk, Russia

<sup>a</sup>nlokhova@yandex.ru, <sup>b</sup>makarovabrgy@yandex.ru, <sup>c</sup>makarovabrgu@yandex.ru

Received 15.07.2013, accepted 29.09.2013

*Obtaining the clear-burn wall ceramic materials of lowered average density is possible on the basis of gas purification dust of the ferroalloy production. For the directed control of the silica crock strength and frost resistance, the compound flux material – the additive of carbonized clay loam and gas treatment residue (GTR) of the restored sludge collector of aluminum production has been used. The use of combination of the compound flux material ensures more complete burning-out of organic impurities and promotes sintering processes during firing. This is due to the thermal clay loam degradation, which provides formation of water vapor and carbon dioxide, and the presence of active fusible matters in gas treatment residue. By means of the method of mathematical planning of the experiment, it has been revealed that the rational firing temperature (up to 950°C) and the compound flux material consumption (loam content being 30%, gas treatment residue being 5-15%) provide obtaining the ceramic body of the specified frost resistance (F35-F50) and compressive strength not less than 10 MPa. It has been established that the ceramic body fired at 800°C contains quartz, celsians, cristobalite and calcium aluminates. Besides, a significant amount of pores as small as 10 microns are formed within the structure of the ceramic body (including safe - up to 0.1 micron and intermediate - 0.5-10 microns), which have positive effect on frost resistance.*

**Keywords:** clay and silica ceramic material, gas purification dust of ferroalloy production, carbonized clay loam, gas treatment residue of the restored sludge collector of aluminum production, compound flux material.

**Введение.** В рамках компьютерного материаловедения могут быть успешно решены задачи создания новых керамических стеновых материалов с заданными физико-техническими свойствами (средняя плотность, морозостойкость, прочность, цветовая палитра черепка).

**Цель исследования:** разработка составов и технологических параметров изготовления светложгущегося керамического материала пониженной средней плотности, заданной морозостойкости (F35 – F50) и прочности при сжатии (не ниже 10 МПа).

В Братском государственном университете рассмотрена возможность изготовления стеновых керамических материалов с низкой средней плотностью на основе кремнеземистого отхода металлургии – пыли газоочистки производства ферросплавов (ПППФ), который при обжиге образует легковесный пористый белый черепок [1 – 3]. Важно, что средняя плотность материала при этом (970-1010 кг/м<sup>3</sup>) существенно ниже аналогичного показателя традиционного глинистого черепка (1850-1950 кг/м<sup>3</sup>). Однако необходим поиск приемов повышения прочности и морозостойкости кремнеземистого керамического материала.

В данном исследовании для направленного регулирования прочности и морозостойкости кремнеземистого черепка использован комбинированный флюс – добавка закарбонизованного суглинка и шлама газоочистки рекультивированного шламонакопителя алюминиевого производства (ШГ).

Химический состав основного компонента масс – пыли газоочистки производства ферросплавов (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 70,63-75,14; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,76-1,78; MgO – 1,77-2,44;

Na<sub>2</sub>O – 0,94-1,15; K<sub>2</sub>O – 1,33-3,25; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,09-1,43; CaO – 0,54-0,62; ППП – 9,82-11,39.

Добавка закарбонизованного суглинка Анзеевского месторождения содержит (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 54,94; в т. ч. SiO<sub>2</sub> своб. – 30,43; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,58; TiO<sub>2</sub> – 0,72; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,88; FeO – 1,45; CaO – 5,9; MgO – 5,5; R<sub>2</sub>O – 4,71; SO<sub>3</sub> – 0,33; ППП – 10,29; в т. ч. орг. – 0,31. Суглинок относится к умеренно пластичному сырью с низкой чувствительностью к сушке.

Добавка минерального шлама газоочистки (ШГ) рекультивированного шламонакопителя ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод» содержит мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 38,6; CaO + CaF – 3,4; F – 15,8; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 12; SiO<sub>2</sub> – 0,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,6; C – 28,3. Естественная влажность ШГ – 18,4 %.

Повышенное содержание органических примесей в ПППФ и ШГ делает необходимым поиск путей обеспечения более полного выгорания органики в шихте. Для этого в состав масс вводится закарбонизованный суглинок, дегидратация которого способствует полному выгоранию органики и активизирует фазообразование.

Экспериментальные данные о составе газовой фазы, выделяющейся при нагреве анзеевского суглинка, получены газо-хроматографическим методом с использованием катарометра (хроматограф ЛХМ – 8МД Цвет-100). Для изучения газовой фазы использован режим нагрева, при котором навеска пробы разогревалась последовательно до 100, 200, 400...1000 °С и при каждой температуре выдерживалась 30 минут. Для исключения влияния кислорода воздуха на физико-химические процессы, протекающие при нагревании, обжиг осуществлялся в среде гелия. Отбор газов производился ступенчато. Результаты газо-хроматографического анализа отражены в таблице 1.

Таблица 1

Состав газовой фазы, мл/г, выделяющейся при нагревании анзевинского суглинка

Температура, °C	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	Σ
100-120	0,08	0,06	0,20	не обн.	0,08	не обн.	не обн.	не обн.	0,47	0,89
200-220	0,08	0,04	0,20	сл.	0,26	сл.	сл.	0,02	0,32	0,74
400-410	0,12	0,06	0,22	0,21	0,88	0,01	сл.	не обн.	0,33	1,83
600	0,47	0,04	0,01	0,79	<b>9,90</b>	0,09	0,004	0,03	<b>0,66</b>	<b>11,994</b>
800	0,89	0,03	0,008	4,95	<b>18,75</b>	0,035	сл.	0,015	<b>1,42</b>	<b>26,098</b>
100	0,80	0,03	0,11	0,95	<b>6,95</b>	0,01	не обн.	0,10	<b>11,05</b>	<b>20,00</b>
Σ	2,44	0,26	0,56	6,9	36,82	0,145	0,004	0,165	14,25	<b>61,552</b>

Методом математического планирования эксперимента установлено, что рациональная температура обжига (до 950 °C) и расход комбинированного флюса (суглинок 30 %, ШГ 5-15 %) обеспечивают получение черепка с заданной морозостойкостью (F35 – F50) и

прочностью при сжатии не ниже 10 МПа. Для установления фазового состава и особенностей пористой структуры черепка использованы методы рентгенофазового анализа и ртутно-вакуумной порометрии (таблица 2, рис. 1).

Таблица 2

Интенсивность рефлексов (d/n, нм) минералов в материале состава (ППФ 70 % + суглинок 30 % + ШГ 15 %) в зависимости от температуры термообработки

Температура термообработки, °C	Карборунд (0,251)	Хлорит, иллит (0,256)	Доломит (0,289)	Кварц (0,334)	Полевые шпаты (олигоклазы)			Кристаллит (0,248)	Алюминаты кальция		
					(0,316)	(0,319)	(0,312)		CA <sub>6</sub> (0,249)	CA (0,250)	C <sub>3</sub> A (0,270)
400	17	10	15	105	-	-	-	-	-	-	-
450	17	-	11	103	-	-	-	-	-	-	-
500	17	-	-	117	12	-	-	-	-	-	-
550	15	-	-	100	15	-	-	-	-	-	-
600	13	-	-	100	13	-	-	-	-	-	-
650	12	-	-	105	11	-	-	-	-	-	-
700	-	-	-	70	11	-	-	14	12	12	-
750	-	-	-	105	12	15	-	12	12	12	-
800	-	-	-	84	13	18	20	26	25	35	14

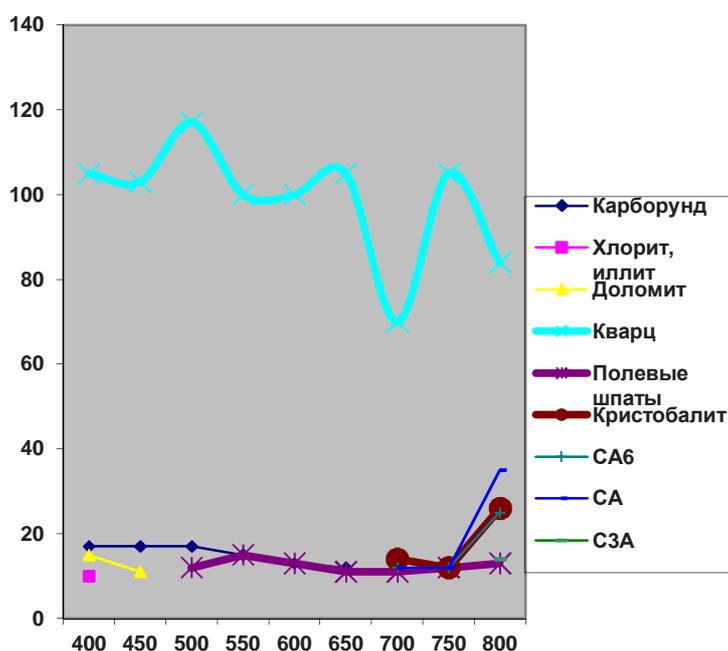


Рис. 1. Диаграмма изменений фазового состава материала при термообработке

Установлено, что при температуре до 400 °С включительно термообработанный полуфабрикат содержит карборунд, хлорит, иллит, доломит, кварц, которые являются фазами исходных компонентов.

При нагреве до 450 °С протекает термическая деструкция хлорита. Это подтверждается возрастанием выделения паров воды в температурном интервале 400-1000 °С (таблица 1). Рефлекс доломита (0,289 нм) исчезает при 500 °С. При этой же температуре в материале образуются полевые шпаты, которые сохраняются до максимальной температуры обжига (800 °С).

Характерно, что при 600 и 800 °С в составе газовой фазы, выделяющейся из суглинка, преобладает CO<sub>2</sub> как продукт разложения карбонатных примесей и выгорания органики (таблица 1). Это может способствовать

газификации остатков топливных частиц в керамической массе ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ) и, следовательно, обеспечит полное выгорание органических примесей.

По данным РФА присутствие карборунда (SiC) сохраняется до 650 °С, после чего карборунд окисляется кислородом воздуха.

При 700 °С в исследуемом материале зафиксировано появление кристобалита и алюминатов кальция (CA<sub>6</sub> и CA), при 800 °С – трехкальциевого алюмината (C<sub>3</sub>A).

Таким образом, обожженный при 800 °С черепок содержит кварц, полевые шпаты, кристобалит и алюминаты кальция.

Результаты изучения пористой структуры отражены на рис. 2 и 3, в таблице 3.

Таблица 3

*Характеристика пористой структуры керамических материалов на основе пыли газоочистки производства ферросплавов*

Вид материала	Распределение пор по диаметрам, мкм, и их объем, %				Общий объем пор, % (см <sup>3</sup> /г)	Удельная поверхность пор, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, мкм	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа
	более 10	0,5-10	0,5-0,1	до 0,1					
ПГПФ без добавок (800 °С)	2,7	1,8	28,5	67,0	100 (0,6441)	28,718	0,0897	0,97	6,3
ПГПФ 70 % + суглинок 30 % + ШГ 15 % (800 °С)	5,4	19,3	71,9	3,4	100 (0,3713)	6,046	0,2457	1,28	12,2

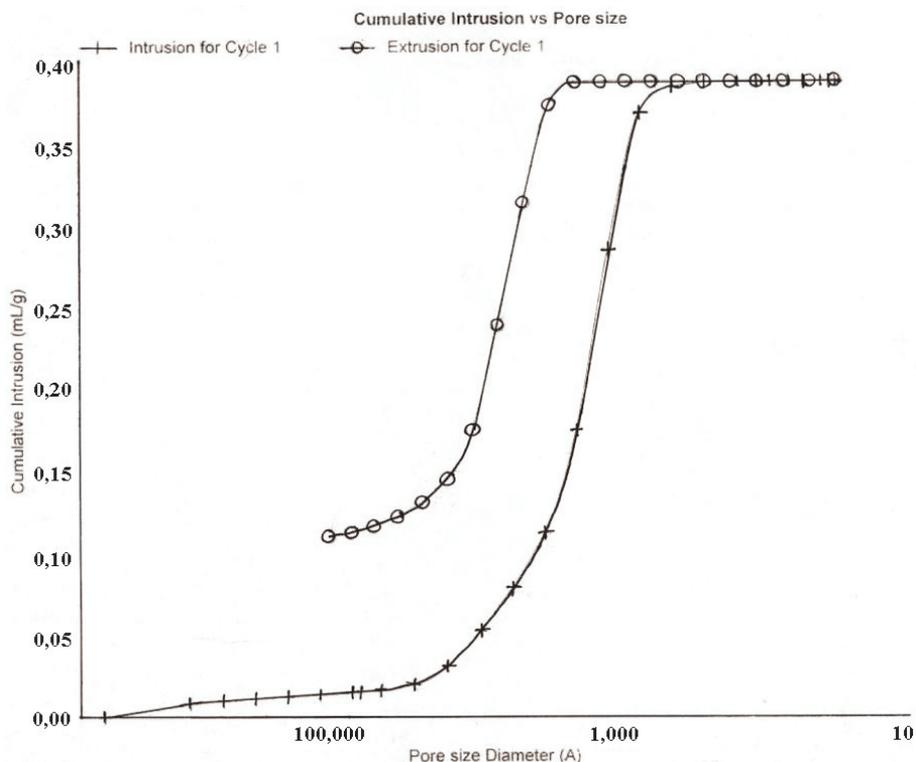


Рис. 2. Порограмма керамического черепка из ПГПФ без добавок (800°С)

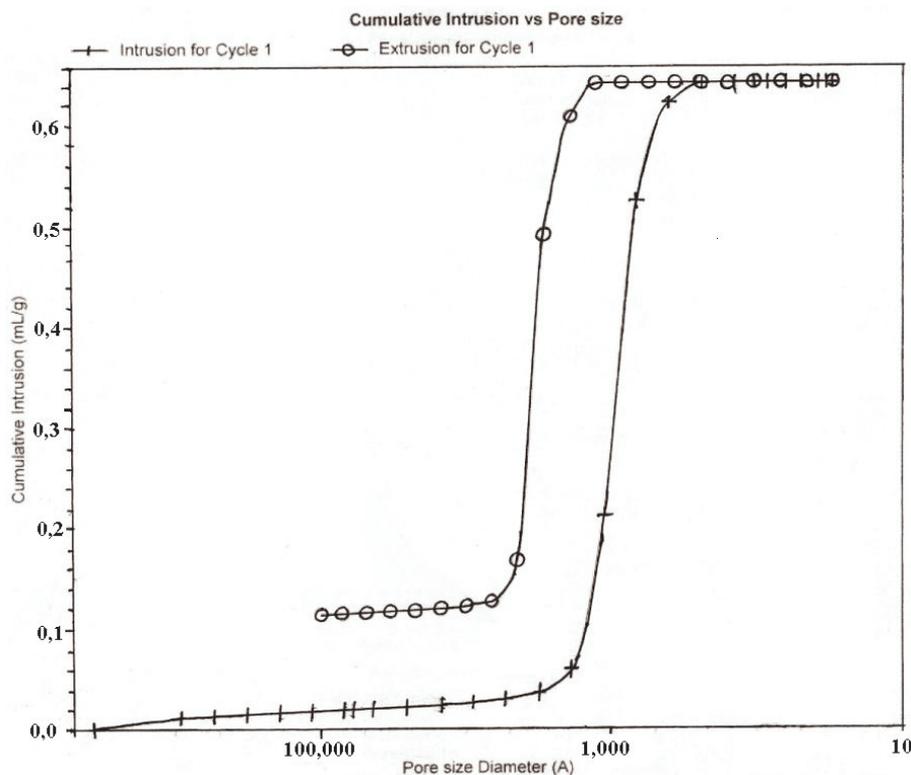


Рис. 3. Порограмма керамического черепка (ПГПФ 70 % + суглинок 30 % + ШГ 15 %)( 800° С)

Результаты ртутно-вакуумной порометрии показали, что использование комбинированного флюса (суглинок 30 % и ШГ до 15 %) приводит к формированию существенно большего объема пор размером до 10 мкм (в том числе безопасных – до 0,1 мкм и промежуточных – 0,5-10 мкм), которые позитивно влияют на морозостойкость [2 – 5]. В материале из ПГПФ без добавок объем таких пор 1,8 %, а в материале с комбинированным флюсом – 19,3 %. В совокупности, минеральный состав и поровая структура глино-кремнеземистого черепка с предлагаемыми добавками обеспечивает морозостойкость материала, обожженного при 800 °С (35 циклов попеременного замораживания и оттаивания).

#### Выводы

Направленное фазообразование в материале на основе кремнеземистого отхода металлургии – ПГПФ путем применения комбинированного флюса (закарбонизованный суглинок и фторсодержащий отход производства алюминия ШГ) обеспечивает образование в стенках пористой матрицы долговечных кристаллических фаз (кristобалит, полевые шпаты) наряду с алюминатами кальция.

Интенсивное выгорание органических частиц в ПГПФ, ШГ и суглинке, а также дегидратация глинистых минералов и разложение карбонатных примесей суглинка формируют развитое поровое пространство черепка со средним диаметром пор 0,25 мкм. В целом, вышеназванный минеральный состав и особенности его поровой структуры обуславливают получение керамического материала заданной морозостойкости (F35) и прочности при сжатии (12 МПа) при сохранении низкой средней плотности полнотелого черепка (1,28 т/м<sup>3</sup>).

#### Литература

1. Макарова И.А., Лохова Н.А., Гура З.И., Николаева Е.А., Грошева Л.В., Иванова Е.С. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий: пат. 2317277. Рос. Федерация. № 2006126255/03; заявл. 19.07.2006; опубл. 20.02.2008, Бюл. № 5, 3 с.
2. Лохова Н.А. Морозостойкие строительные керамические материалы и изделия на основе кремнеземистого сырья: моногр. Братск: БрГУ, 2009. 268 с.
3. Лохова Н.А., Ермолина Н.С., Тарновская А.С. Обжиговые строительные материалы повышенной долговечности с использованием техногенного сырья: моногр. Братск: Изд-во БрГУ, 2012. 80 с.
4. Беркман А.С., Мельникова И.Г. Структура и морозостойкость стеновых материалов. М.: Л.: Госстройиздат, 1962. 166 с.
5. Макарова И.И., Гура З.А., Николаева Е.А., Короленко О.Н., Лихачева А.В. Получение гидратированной керамики на основе микрокремнезема и закарбонизованного суглинка // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири. Братск: БрГУ, 2006. Т. 2. С. 361-366.

#### References

1. Makarova I.A., Lokhova N.A., Gura Z.I., Nikolaeva E.A., Grosheva L.V., Ivanova E.S. Raw mix to manufacture ceramic wall products: pat. 2317277 Ros. Federatsiya. № 2006126255/03; yayavl. 19.07.2006; opubl. 20.02.2008, Byul. № 5. 3 s.
2. Lokhova N.A. Frost-resistant ceramic construction materials and products based on silica material: monogr. Bratsk: BrGU, 2009. 268 s.
3. Lokhova N.A., Ermolina N.S., Tarnovskaya A.S. Fired materials of improved durability made using anthropogenic raw material: monogr. Bratsk: Izd-vo BrGU, 2012. 80 s.
4. Berkman A.S., Mel'nikova I.G. The structure and cold resisting property of wall materials. M.; L.: Gosstroyizdat, 1962. 166 s.
5. Makarova I.A., Gura Z.I., Nikolaeva E.A., Likhacheva A.V. The production of hydrated ceramics based on microsilica and carbonated clay loam // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennyye i inzhenernyye nauki – razvitiyu regionov Sibiri. T. 2. Bratsk: BrGU, 2006. S. 361-366.