

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ЮРГПУ(НПИ) ИМ.М.И.ПЛАТОВА

На правах рукописи



ЯЦЕНКО АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ

**ЭФФЕКТИВНАЯ СТЕНОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВОГО ОТХОДА ТОПЛИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И
ПРИРОДНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ**

2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент Вильбицкая Н.А.

Новочеркасск-2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕНДЕНЦИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ, СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭФФЕКТИВНОЙ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ	14
1.1 Тенденции и перспективы развития стеновой керамики.....	14
1.2 Применение и классификация пористых керамических материалов...	15
1.3 Характеристика пористой макроструктуры в керамических изделиях и методы ее получения.....	18
1.4 Свойства керамических пористых материалов.....	25
1.5 Основные способы получения эффективной полифункциональной керамики на основе природного и техногенного сырья.....	27
1.6 Роль низкокачественного глинистого сырья и техногенных отходов в формировании структуры пористой керамики.....	31
1.7 Выводы.....	35
2 МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ. МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ЕЕ РЕАЛИЗАЦИИ	36
2.1 Физико-химические и керамо-технологические свойства глинистого сырья.....	36
2.2 Методология и основные методы реализации поставленной задачи...	45
2.3 Выводы.....	50
3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭФФЕКТИВНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГЛИН И ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ОТХОДОВ	52
3.1 Характеристика глинистых сырьевых материалов для получения..... низкоплотной керамики.....	52
3.2 Характеристика кальцийсодержащих техногенных материалов.....	54
3.3 Исследование влияния высококальциевых отходов на свойства.....	

керамического черепка при использовании глин различного химико-минералогического состава.....	57
3.3.1 Определение оптимального содержания ВКО для получения пористой керамики в зависимости от используемого глинистого сырья.....	57
3.3.2 Изучение влияния химико-минералогического состава..... глинистого сырья в высококальциевых массах на формирование фазового состава пористого композита.....	63
3.4 Исследование влияния пыли электрофильтров цементного..... производства на структуру и свойства керамического черепка на основе глин различного химико-минералогического состава.....	67
3.4.1 Влияние технологических и температурных факторов на свойства керамических композитов с использованием пыли электрофильтров цементного производства.....	67
3.4.2 Физико-химические процессы формирования фазового состава и структуры керамического кирпича при использовании цементной пыли..	73
3.5 Выводы.....	77
4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ..... СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АРМИРУЮЩИХ ДОБАВОК В ГЛИНАХ И АРГИЛЛИТАХ.....	79
4.1 Исследование влияния отходов стекловолокна на структуру и..... свойства керамического кирпича на основе глин различного химико-минералогического состава.....	79
4.1.1 Характеристика и выбор стекловолокна для упрочнения керамического композита.....	79
4.1.2 Установление оптимального содержания стекловолокна в глинах в зависимости от технологических и прочностных свойств керамики.....	81
4.2 Влияние карбонатных материалов и отходов стекловолокна на.....	

формирование структуры черепка на основе владимировской глины.....	85
4.2.1 Исследование влияния способов термической и химической..... поризации на свойства керамического черепка с использованием ВКО.....	85
4.2.2 Влияние природы карбонатного материала и содержания примесей глинистого сырья на свойства и структуру армированной керамики.....	90
4.3 Синтез фаз упрочняющего действия при использовании аргиллитового глинистого сырья для получения керамики полифункционального назначения.....	96
4.3.1 Особенности формирования структуры и свойств..... низкоплотной керамики при использовании аргиллитовых глин и карбонатных материалов.....	97
4.3.2 Свойства и структура пористой керамики на основе..... аргиллитовой глины, высококальциевых материалов и армирующего стекловолокна.....	107
4.4 Электронно-микроскопические исследования структуры пористой... керамики с использованием различного глинистого сырья.....	109
4.5 Выводы.....	119
5 ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА... ЭФФЕКТИВНОЙ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ И ТЕХНИКО- ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ.....	121
5.1 Разработка составов эффективной стеновой керамики на основе..... композиции глин и ВКО.....	121
5.2 Технология производства эффективного керамического кирпича на ООО «Маркинский кирпичный завод».....	124
5.3 Анализ основных экономических показателей при внедрении..... технологии эффективной стеновой керамики на ООО «Маркинский кирпич» и энергоэффективность ее использования.....	127
5.4 Выводы.....	130

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	133
ПРИЛОЖЕНИЯ	151
Приложение А.....	152
Приложение Б.....	161
Приложение В.....	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время мировые тенденции развития промышленного производства, в том числе строительных материалов, связаны с переходом на новый уровень энергоэффективности, актуальность которых заключается в разработке новых энергосберегающих и экологически безопасных технологий и материалов, в использовании отходов в производстве строительных материалов, а также ранее не применяемого мало кондиционного низкокачественного природного сырья.

Снижение потребления топливно- и энергоресурсов происходит при применении теплоизоляционных материалов, обеспечивающих минимальные потери через ограждающие конструкции зданий и сооружений.

Современные стеновые керамические изделия соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам, обеспечивающим одновременно заданную прочность и пористость за счет использования высококачественных глин и возможности формования на их основе материала с заданной пустотностью. Возрастающий дефицит таких глин вызывает необходимость решения научной задачи по разработке новых типов композиционных керамических материалов на основе низкокачественного и техногенного сырья, в том числе за счет многотоннажных высококальциевых отходов топливной энергетики и аргиллитового глинистого сырья, теплоизоляционные и прочностные свойства которых будут определяться оптимальным содержанием компонентов, обеспечивающих одновременную поризацию, за счет технологии подготовки массы и при обжиге, а также образование кристаллических фаз упрочняющего действия при низкотемпературном спекании эффективной стеновой керамики полифункционального назначения.

В связи с этим, разработка технологических основ и исследование физико-химических процессов, протекающих при низкотемпературном спекании масс на основе данного сырья, является актуальной научной и практической задачей.

Работа соответствует Приоритетному направлению развития науки, технологий и техники РФ (согласно Указу Президента РФ от 07.07.2011 г. № 899):

«Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», выполнена в рамках гранта «Аспиранты» № 20-33-90105 «Моделирование и синтез кристаллических фаз упрочняющего действия при низкотемпературном спекании энергосберегающей строительной керамики полифункционального назначения» и гранта для реализации проектов по соглашению о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации № 075-15-2022-1111 «Углеродно-нейтральные технологии рециклинга крупнотоннажных отходов топливной энергетике с получением функциональных геополлимерных материалов».

Степень разработанности темы исследования. Исследованиями в области разработки технологии пористых и высокопористых керамических материалов длительное время занимаются научные коллективы РХТУ имени Д.И. Менделеева», Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (систематизации основных способов поризации керамических масс, высокоогнеупорная оксидная и бескислородная керамика). Учеными Национального исследовательского Томского политехнического университета Верещагиным В.И., Вакаловой Т.А. разработаны технологии теплоизоляционной строительной керамики за счет внутрикристаллической пористости силикатного сырья Сибирского региона. Исследования в области теплоэффективной стеклокерамики освещены в трудах ученых Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (Евтушенко Е.И., Ивлевой И.А.), Сибирского государственного индустриального университета (Столбоушкина А.Ю. с коллегами, формирование матричной структуры стеновой керамики), Донского государственного технического университета (Котляром В.Д. с коллегами, использование низкокачественного глинистого сырья в производстве пористой стеновой керамики), Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова и в других многочисленных исследованиях на основе различного сырья. Однако отсутствуют научные положения, позволяющие

прогнозировать образование упрочняющих кристаллических фаз в пористой структуре композита на основе высококальциевых отходов топливной энергетики и малокондиционного аргиллитового глинистого сырья.

Цель и задачи работы – разработка технологических основ эффективной стеновой керамики на основе высококальциевого отхода топливной энергетики, природного глинистого сырья и аргиллитовых глин и управление ее технологическими и эксплуатационными свойствами.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

Задачи исследований:

1. Исследование влияния химико-минералогического состава природного глинистого сырья, в том числе малокондиционного, на прочностные и теплоизоляционные свойства керамики на основе высококальциевых отходов топливной энергетики при низкотемпературном спекании.

2. Выявление механизма и особенностей формирования фазового состава и структуры пористого керамического композита на основе глинистого сырья, в том числе малокондиционного, высококальциевого отхода при его термическом разложении, и спекании масс в условиях низкотемпературного обжига.

3. Определение областей формирования стеновой керамики полифункционального назначения при применении пыли электрофильтров цементного производства и отходов стекловолокна с помощью ортогонального плана второго порядка и изучение их фазового состава и свойств.

4. Разработка технологического регламента и проведение опытно-промышленной апробации технологии в условиях промышленного производства.

Научная новизна.

1. Установлено, что использование высококальциевого отхода, образующегося в процессе очистки воды в топливной энергетике в количестве 20% и более, в процессе его термического разложения при температуре обжига 1000 °С керамических масс на основе глинистого сырья способствует формированию равномерной пористой структуры с размером пор 20...50 нм, что

обеспечивает получение стеновой керамики с высокими теплоизоляционными свойствами и утилизацию отходов энергетической промышленности.

2. Установлен механизм и особенности формирования структуры и свойств эффективной керамики с плотностью 1200...1400 кг/м³, прочностью, соответствующей марке керамического кирпича М125, морозостойкостью F35, коэффициентом теплопроводности менее 0,4 Вт/м•град на основе природного глинистого сырья и малокондиционных аргиллитов, заключающийся в образовании новых упрочняющих кальций-железо-алюмосиликатных кристаллических фаз (анортита, геденбергита) и одновременной поризации массы, что обеспечивает адаптацию современного производства керамического кирпича к использованию низкосортного глинистого сырья.

3. Определены области формирования структуры и свойств пористой керамики при использовании отходов в виде пыли электрофильтров цементного производства в количестве от 4 до 6% и стекловолокна (1..2%) в зависимости от химико-минералогического состава глинистого сырья при температурах обжига 950...1050 °С с помощью ортогонального плана второго порядка, что позволяет получать полнотелый керамический кирпич полифункционального назначения.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Развита представления о получении эффективной керамики за счет процессов термического разложения высококальциевого материала в количестве более 20% и формирование на его основе прочной структуры за счет образования фаз упрочняющего действия при использовании глинистого сырья, содержащего в качестве примесей оксиды железа и щелочные оксиды, а также установления влияния температуры обжига, упрочняющих и армирующих добавок на фазовый состав и свойства пористого композита.

2. Получены новые научные данные о закономерностях и процессах, протекающих при обжиге керамических масс с высоким содержанием высококальциевых отходов топливной энергетики и аргиллитовой глины, обеспечивающих формирование высокопористой и прочной структуры, что позволит применять ранее неиспользуемое глинистое сырье, прогнозировать и

управлять процессами формирования фазового состава и свойств низкотемпературной керамики.

3. Разработан состав и способы получения высококачественной пористой керамики на основе природного глинистого сырья, в том числе малокондиционного, и высококальциевого отхода, образовавшегося на Новочеркасской ГРЭС в процессе химической очистки воды при следующем соотношении компонентов, % по масс.: глина владимировская (ВКС)-40,0; аргиллит замчаловский -30%, ВКО-30%, позволяющий получать стеновую керамику с пористостью более 40% и прочностью, соответствующей марки кирпича М125, плотностью 1250 кг/м³.

4. Разработан технологический регламент на проектирование производства низкоплотной стеновой керамики на основе традиционного и малоиспользуемого природного глинистого сырья и высококальциевых отходов электроэнергетики, позволяющий получать изделия без технологических пустот с плотностью менее 1400 кг/м³, результаты которого подтверждены опытно-промышленной апробацией, проведенной в условиях промышленного производства на предприятии ООО «Маркинский кирпич» Ростовской области и ООО «Стандарт - Керамик», г. Нарткала Кабардино-Балкарской республики, что подтверждено актами внедрения проведенных испытаний.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методологической основой работы является установление эффективных способов поризации в системе высококальциевый карбонатный материал - глинистое вещество и интенсификация спекания этих масс при низкотемпературном обжиге. Результаты исследований, базирующиеся и не противоречащие выводам, полученным в обзоре литературных источников, позволили установить физико-химические закономерности формирования структуры и свойств эффективной стеновой полнотелой керамики низкотемпературного спекания. Исследования структуры разработанного композита проводили с использованием дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии

(СЭМ), основные эксплуатационные свойства – пористость, плотность, прочность на сжатие в соответствии с действующими в промышленности ГОСТами.

Положения, выносимые на защиту:

— Формирование кальций-железо-алюмосиликатных упрочняющих кристаллических фаз при использовании природного глинистого сырья, в том числе малокондиционного, высококальциевых отходов топливной энергетики, пыли фильтров цементного производств и отходов стекловолокна для повышения полифункциональных свойств низкотемпературной стеновой керамики;

— Механизм протекания физико-химических процессов в массах с высоким содержанием оксида железа, щелочных и щелочземельных оксидов, содержащихся в природном и техногенном сырье, для формирования структуры с пористостью более 40%, плотностью менее 1400 кг/м³ и высокими прочностными свойствами в изделиях без технологических пустот.

— Ресурсосберегающая технология эффективной стеновой керамики, позволяющая использовать 30% высококальциевых отходов топливной энергетики, 30% малокондиционных аргиллитов для получения керамического кирпича М125, морозостойкости F35, по теплотехническим характеристикам, соответствующая эффективным изделиям.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Приведенные в диссертации результаты исследований, основанные на многочисленных экспериментальных данных, использовании стандартных методик, метода математического планирования эксперимента, современных физико-химических методов и внедрением результатов научно-технических рекомендаций в производство, не противоречат научным выводам и положениям, которые установлены ведущими учеными, известными в области разработки технологий стеновых керамических изделий с повышенными эксплуатационными свойствами, что свидетельствует об их достоверности и обоснованности.

Апробация результатов работы.

Материалы диссертационной работы обсуждались на следующих конференциях, совещаниях и форумах различного уровня: V Всероссийской

научно-практической конференции «Интеграция науки и практики как механизм развития отечественных наукоемких технологий производства», г. Каменск-Шахтинский, 2015 г.; Международной научно-практической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика», г. Пенза, 2016 г.; Международной научно-практической конференции «Приоритетные задачи и стратегии развития технических наук», г. Тольятти, 2018 г.; на 2-й Международной научной конференции «Материалы и технологии в строительстве и архитектуре II», г. Кисловодск, 2019 г.; в XVIII Международной научно-практической конференции «Развитие керамической промышленности России» КЕРАМТЕКС-2020, г. Ростов-на-Дону; Международном научном форуме «Наука и инновации - современные концепции», г. Москва, 2020 г.; Международной конференции по интеллектуальному производству и материалам, IMM 2021; Международной российской конференции по экологии и природоохранной инженерии (RusEcoCon 2022), г. Сочи; 6-й Международной конференции по строительству, архитектуре и техносферной безопасности ICCATS, 2022 г., г. Екатеринбург; национальной научно-практической конференции «Современные прикладные исследования» (2019-2023 гг), г. Шахты, а также внутривузовских конференциях.

Внедрение результатов исследования.

Результаты исследований внедрены в учебный процесс ЮРГПУ(НПИ) при чтении курса «Инновационные технологии в производстве строительных материалов». Проведена опытно-промышленная апробация технологии эффективной стеновой керамики на предприятии ООО «Маркинский кирпич» (Ростовская обл.) и ООО «Стандарт-Керамик» (КБР).

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 22 научных работах, из них работ, опубликованных в рецензируемых научных журналах (из перечней Минобрнауки России) – 4 (в том числе Scopus и Web of Science – 2); изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science – 5; патент на изобретение РФ – 1.

Личный вклад автора заключается в разработке теоретических и технологических основ получения эффективной стеновой керамики при использовании высококальциевого отхода топливной энергетики, традиционного глинистого сырья и аргиллитовых глин. С помощью комплекса физико-химических методов исследования и математического планирования эксперимента установлен механизм и области формирования структуры и свойств пористой керамики в зависимости от химико-минералогического состава глинистого сырья, разработан состав и проведена апробация в условиях промышленного производства.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического описания литературных источников и 3 приложений, изложена на 162 страницах, содержит 37 таблиц, 47 рисунков, список литературы из 151 наименования.

1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕНДЕНЦИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ, СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭФФЕКТИВНОЙ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ

1.1 Тенденции и перспективы развития стеновой керамики

Своевременная поддержка строительного комплекса в условиях пандемии, введение программы льготной ипотеки, позволила выявить положительную динамику в росте объемов производства керамического кирпича более чем на 3% в 2019-2020 гг [1].

Зависимость развития стеновой керамики от роста индивидуального жилищного строительства особенно четко проявилась в отношении общего объема введенного жилья в 2021 г., который составил более 90 млн м² к доле индивидуальных жилых домов (около 50 млн м²), что на 23,4% больше, чем в 2020 году [2, 3].

Однако за исследуемый период и в 2022 году существенно сократилось количество действующих в России керамических заводов из-за возникших проблем с сырьевой базой, ремонтом и покупкой нового технологического и теплотехнического оборудования, связанного с параллельным импортом.

Кроме того, растущий спрос на рынке стеновых материалов новой продукции на основе бетонов (пено- и газоблоков), который занимает значительный сегмент рынка, в том числе за счет керамического кирпича, предъявляет значительные требования к эксплуатационным свойствам этих материалов.

Большой популярностью пользуются пеностеклокристаллические материалы [4-9], которые обеспечивают необходимые теплоизоляционные свойства, но не обладают достаточной прочностью и требуют дополнительных технологических операций при формовании изделий [10-14].

Поэтому возникает необходимость производства керамических композитов, обладающих полифункциональными свойствами, т.е. одновременно высокой прочностью и пористостью. Для обеспечения этих свойств, важным условием

является формирование прочной поликристаллической композиционной структуры керамического материала с заданной пористостью [15].

На данный момент эта задача решается созданием преимущественно сквозных отверстий в керамическом кирпиче с помощью специальных технологических устройств (круглых, квадратных, прямоугольных), максимально узких, чтобы не происходило их заполнение кладочным раствором. В соответствии с ГОСТ 530-2012, минимальный объем прорезей составляет 13%, а максимальный - 50%. Такие изделия относятся к пустотелым или эффективным.

Они на современном российском и мировом рынке представлены, в основном, керамическим кирпичом и поризованными блоками, которые применяются для внутренней кладки стен [12].

Однако технология производства керамического кирпича с заданными технологическими пустотами связана с использованием умеренно- или среднепластичного глинистого сырья, запасы которого постоянно истощаются.

Поэтому, в перспективе, необходим переход на менее изученное и нестабильное по химическим и физико-механическим свойствам сырье, применение которого требует решения теоретических и технологических задач по его адаптации к современному производству и разработке эффективной стеновой керамики с полифункциональными свойствами.

1.2 Применение и классификация пористых керамических материалов

Пористая керамика относится к энергоэффективным материалам, которая пользуется в современном строительстве большим спросом, так как кроме теплоизоляционных свойств, в отличие от других, например на основе органических материалов, является экологически чистой, не выделяет вредных веществ при эксплуатации, устойчива к действию агрессивных сред, различных микроорганизмов и возгоранию.

Направления ее использования достаточно разноплановы и зависят от назначения материала. Так, если решающим показателем является коэффициент теплопроводности, который зависит не только от величины пористости, но и

размера и количества замкнутых пор, а также кажущейся плотности, то материал используется в качестве теплоизоляционного. В результате его применения уменьшается толщина кладки стен и, соответственно, масса конструкции, значительно снижаются потери теплоты в атмосферу, достигается возможность регулирования теплового режима. Все эти факторы, в конечном итоге, приводят к уменьшению топливных, энергетических и экономических затрат [15, 16, 17].

Теплоизоляция используется во всех сферах, где есть какие-либо тепловые агрегаты: металлургия, электрохимия, машиностроение, промышленность строительных материалов, нефтехимия, коксохимия и др.

Керамическую теплоизоляцию имеют все тепловые агрегаты. Ее используют в паровых котлах, туннельных вагонетках, воздухонагревателях, нагревательных колодцах, атомных реакторах и т.п. [18, 19].

Керамические заполнители, к которым относится керамзит, используются в промышленном и гражданском строительстве в изготовлении тепло- и звукоизоляционных изделий на основе легких бетонов, в качестве самостоятельного теплоизоляционного материала.

В других направлениях применения пористых материалов определяющим показателем является строение и свойства пористой структуры, характеризующиеся размерами пор, которые и обеспечивают необходимую проницаемость и удельную поверхность. В этом случае теплопроводность не оказывает существенного влияния на использование данного материала или играет второстепенную роль. Такие изделия применяют для диспергации газов в жидкостях в процессах абсорбции, эмульгирования, экстракции, флотации, смешивания, пенообразования и др.; для продувки газами расплавленных цветных и черных металлов с целью их рафинирования; для охлаждения горячих поверхностей, например камер сгорания, методом подачи через пористую керамику охладителя в виде газа или жидкости. За счет равномерного подвода газа производятся такие процессы, как реакции в кипящем слое, пневмотранспорт различных порошков (цемент, гипс), рыхление керамических материалов в бункерах [20, 21].

В некоторых случаях пористые материалы должны быть многофункциональными, в частности, химической стойкостью к агрессивным средам, как жидким, так и газовым, электроизоляционными свойствами.

Пористые керамические материалы нашли применение и в космической технике. При развитии космических аппаратов и возвращения их обратно, появилась необходимость защиты от теплоты извне, которая возникает при вхождении в земную атмосферу с огромными скоростями. Так как аппараты разогреваются до значительных температур, то теплозащитные материалы помимо теплопроводности должны работать в условиях высоких температур, выдерживать перепады температур и аэродинамические нагрузки и вибрации, иметь низкую массу. При испытаниях на пригодность, самые лучшие результаты показали ячеистые и волокнистые изделия из чистых оксидов и высокоогнеупорных керамических материалов [22].

Обширной сферой применения пористой керамики являются мембранные фильтры, имеющие сверхтонкую пористую структуру, толщина которой не превосходит 5 мкм, а размер ячеек, в зависимости от ступени фильтра, находится в пределах от 0,1 до 0,05 мкм, что дает возможность исключить даже максимально малые частицы загрязнений [23-26].

Благодаря высокой проницаемости и пористости керамики, она используется в качестве фильтров для очистки газов, жидкостей (грунтовых, минеральных и питьевых вод, масел, жиров, спиртов, вин, кислот, пульп и т. п.), расплавленных солей и металлов, а также в качестве бактериальных фильтров для отделения микробов от жидкостей. Значительные перспективы проницаемой пористой керамики появляются для производства мембран, поскольку их применение распространяется на все большие области техники.

К пористой относят керамику, которая имеет пористость более 30 % [27, 28]. В зависимости от пористости различают: низкоплотные материалы (пористость 30-45 %), легковесы (пористость 45-75 %) и ультралегковесы (пористость >75 %).

По классам теплопроводности при среднем значении температуры –

25° С все материалы делят на классы: А - теплопроводность до 0,06 Вт/(м·К), класс Б - от 0,06 до 0,115 Вт/(м·К), класс В - от 0,115 до 0,175 Вт/(м·К).

В зависимости от внешнего вида разделяют формованные изделия (кирпич, блок, плита, труба, стакан и т.п.) и неформованные (пористые легковесные, в том числе легковесные бетоны с керамическими заполнителями).

В производстве стеновой керамики по ГОСТ 530-2012 в зависимости от класса средней плотности 0,7; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 2,0; 2,4 материалы классифицируют по следующим группам - высокой эффективности, повышенной эффективности, эффективные, условно-эффективные, малоэффективные.

На основании вышеизложенного можно заключить, что область применения теплоизоляционных керамических материалов охватывает практически все отрасли промышленности. В зависимости от назначения свойства этих материалов различны. Наиболее востребованными являются стеновые изделия, к которым предъявляются одновременно требования по теплоизоляционным и прочностным свойствам.

В связи с этим, необходимо установить механизмы формирования структуры стеновой керамики, результатом которых будет получение материалов с полифункциональными свойствами.

1.3 Характеристика пористой макроструктуры в керамических изделиях и методы ее получения

Основной характеристикой теплоизоляционной керамики является ее пористость, которая в зависимости от геометрического распределения и расположения ее структурных элементов, включающих зерна, границы между ними и поры оказывает влияние на все основные свойства пористых изделий [21, 29]. Пористость может быть открытой (каналообразующей и тупиковой), закрытой и общей.

Различие в расположении этих элементов приводит к формированию совершенно разных проницаемых структур, которые можно разделить на группы:

неорганизованные (зернистая и волокнистая) и организованная (сетчатая и ячеистая) [30, 31].

Волокнистая структура неорганических материалов обеспечивает создание точечных контактов в переплетающихся волокнах, что способствует формированию своеобразного каркаса с высокой проницаемостью при широких возможностях получения необходимой пористости. В результате повышается ударная вязкость и относительное удлинение материала по сравнению с порошковыми материалами, но их прочность достаточно низкая. При создании структур с прочно соединенными волокнами прочность материалов возрастает, но все равно значительно ниже, чем у ячеистой керамики. Кроме того, волокнистые керамические материалы дороже ячеистой керамики.

Основным сырьем для получения волокнистой структуры являются природные материалы, такие как базальт и асбест или синтезированные-стекловолокна на основе кварцевого песка, карбонатов кальция и магния, соды [32- 34].

Зернистая керамика представляет собой кристаллический каркас из относительно крупных частиц наполнителя, прочность которого увеличивается за счет использования упрочняющей добавки (связкой), цементирующей данную систему. В результате в керамике образуются преимущественно открытые поры, имеющие различную конфигурацию. Зернистая керамика имеет непрерывную газовую фазу и прерывистую твердую фазу, что обеспечивает открытую пористость этих материалов от 20 до 45% [29].

При применении разнофракционного наполнителя максимальная пористость составляет не более 25%, при введении монофракционного наполнителя пористость повышается до 35 – 40%, при котором размер пор становится более равномерным.

Получение зернистой пористой керамики связано с тщательным регулированием соотношения размера частиц твердой фазы для формирования структуры с заданным распределением пор как по размеру, так и их соотношению и количеству. Такая технология широко применяется для получения

теплоизоляционных огнеупорных материалов, относящихся к грубой керамике [22, 34], а также в технологиях с бимодальным распределением пористости в тонкодисперсных материалах [35, 36].

Технология получения этих структур отличается многоэтапностью и сложностью и для материалов со специфическими свойствами, работающих в условиях высоких температур - огнеупорных, огнестойких и др., она обоснована как с технической, так и экономической точки зрения. Однако для изделий, выполняющих роль строительного полифункционального материала такая технология малоэффективна.

В связи с этим наиболее перспективными являются разработки, связанные с получением ячеистых структур. Ячеистая керамика может иметь плотные перемычки, не имеющие пор, что способствует образованию структуры в виде спекшегося каркаса со сферическими пустотами. Истинная пористость материала в этом случае зависит от степени сплошности каркаса, количества твердой фазы и соотношения замкнутых и сообщающихся пустот. Наличие в такой структуре преимущественно замкнутой пористости позволяет получить высокую пористость и теплопроводность.

Если ячеистая керамика имеет пористые перемычки, которые изолируют между собой сферические ячейки, то ее структура характеризуется высокой пористостью, низкой прочностью, умеренной проницаемостью, недостаточной для ячеистой керамики теплопроводностью и высокой термостойкостью.

Такие технологии подробно рассмотрены в целом ряде исследовательских работ, опубликованных в тематических журналах. Они выполнены учеными РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургского государственного технологического института, Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, Томского политехнического университета, Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Самарской академией государственного и коммерческого управления и др. [37-43].

Столбоушкиным А.Ю. с соавторами рассмотрены особенности получения ячеистых матричных структур эффективного керамического кирпича со средней плотностью 950–1000 кг/м³, которые по теплотехническим характеристикам относятся к группе керамических материалов повышенной эффективности, что позволяет использовать однослойные конструкции для наружных стен отапливаемых гражданских зданий [44, 45].

Наиболее распространены технологии на основе мелкофракционных отходов пеностекла в качестве поризующей и флюсующей добавки к глинам различного химико-минералогического состава, позволяющие получать керамический кирпич повышенной эффективности с коэффициентом теплопроводности менее 0,3 Вт/м·К и средней плотностью 1000-1200 кг/м³; низкотемпературное вспенивание масс за счет ввода в состав массы алюминиевого порошка и щелочи; использование различных выгорающих добавок, углеродсодержащих отходов топливно-энергетической промышленности и т.д. В большинстве случаев, получаемые результаты свидетельствуют о применении многокомпонентных составов, что в условиях изготовления многотоннажной стеновой керамики затрудняет получение однородных масс по химико-минералогическому составу.

Для формирования пористой макроструктуры керамических материалов существуют следующие методы, которые по наиболее характерным признакам объединены Гузманом И.Я. в следующие способы [27]:

1. Введение в исходную массу добавок, которые в результате удаления их с помощью различных процессов – возгорания, испарения, возгонки, химических реакций, оставляют поры.

2. Уменьшение плотности изделий за счет использования в качестве компонентов массы природных или искусственных пористых материалов.

3. В результате химических реакций или разложения добавок образование в керамической массе газовых пузырьков с последующим закреплением структуры при сушке и обжиге изделий.

4. Ввод в расплав газа механическим путем или его образование в процессе разложения или химических реакций, что обеспечивает вспучивание массы при термической обработке.

5. Вовлечение в керамический шликер с помощью пено- или газообразования пузырьков воздуха с последующим закреплением стенок областей, содержащих воздушную полость сушкой и обжигом.

Эффективность получения пористой керамики увеличивается при использовании одновременно нескольких методов поризации.

На сегодняшний день наиболее распространёнными способами получения пористой керамики являются методы выгорающих добавок, пенообразования и химического порообразования [15].

Известно, что с помощью выгорающих добавок можно добиться пористости до 60-70 %, а при химических методах и с помощью пенообразования до 90-95 %.

Ввод в керамическую массу добавок, которые при обжиге выгорают и в результате образуются поры, размер которых зависит от размера частиц вводимых материалов является экономически и технологически целесообразным, так как многие из них являются горючими, например, древесные опилки, древесный уголь, древесная мука, различные виды каменных углей (бурый, антрацит, битуминозный, термоантрацит), продукты коксования (кокс, нефтяной кокс, пековый кокс), смолы, гудрон, горючие сланцы, графит, торф, пробковая и бумажная пыль, просяная и рисовая шелуха и т.д., что снижает энергозатраты производства. Кроме того, некоторые из них уменьшают чувствительность масс к сушке [46,47].

Технология производства широко распространена для получения шамотных легковесных огнеупоров. Основными стадиями производства являются измельчение, сушка и повторное измельчение глины в дезинтеграторе, тонкий помол шамота, дробление и просеивание выгорающих добавок, дозирование и смешивание компонентов, формование изделий пластическим способом, полусухим прессованием или литьем [34].

Метод пенообразования является одним из основных в производстве безобжиговых строительных стеновых пенобетонных блоков.

В ряде работ ученых Казанского государственного архитектурно-строительного университета и других научных школ [48-50] отработаны технологические приёмы получения пенокерамики на основе местной сырьевой базы. Так, в работах исследователей Татарстана, описана сложная технология, заключающаяся в использовании многокомпонентной смеси, в которой наряду с глинистым сырьем, присутствуют выгорающие добавки в виде древесных опилок, стеклобоя для интенсификации спекания, пенообразователей ПБ-2000 и «Пеностром», пластифицирующих добавок, регулирующих подвижность и влагосодержание шликера. Разработанная технология пенокерамики направлена на регулирование структуры шликера и конечных свойств пористого композита.

Однако получение стойкой и прочной пены является довольно трудным процессом из-за ее разрушения в процессе смешивания с суспензией и другими компонентами системы, в связи с тем, что необходимо выполнение следующих условий:

- поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-воздух должно быть низким, что будет обеспечивать образование тонких пленок,
- вязкость жидкости должна быть определенной, что предотвратит разрыв образующихся пленок,
- образование пограничных слоев, неоднородных по составу, что обеспечит адсорбционные явления.

Одним из энергоэффективных и передовых методов является получение пористых керамических и металлокерамических материалов с само распространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). Данный метод был изучен и опробован в Томском научном центре, где был определен оптимальный химический состав для получения пористого материала на основе ильменита. Сущность метода заключается в использовании порошковой системы, которая самостоятельно будет поддерживать экзотермическую реакцию в виде волны

горения, после охлаждения которой, образуется пористый каркас из образовавшихся минералов с заданными свойствами.

Распространенным способом является образование пор за счет химических реакций при взаимодействии или разложении добавок, присутствующих в материале в виде примесей или специально вводимых, что обеспечивает возможность равномерной поризации или вспучивания композита в зависимости от термотехнологических параметров [51, 52]. Эти параметры устанавливают количество и последовательность протекания физико-химических процессов, заключающихся в химическом взаимодействии смеси с образованием пузырьков газа, их расширением и перемещением, формированием ячеистой структуры и ее фиксации.

В работе Гузмана И.Я. приведена систематизация основных способов поризации керамических масс в зависимости от типа используемых реакций [27]:

а) при образовании углекислого газа в реакциях между карбонатами и кислотами, разложении карбонатов, в реакциях между органическими соединениями;

б) при выделении пара в реакциях между основаниями, кислотами и солями;

в) при образовании водорода при взаимодействии между металлами и кислотами или основаниями;

г) выделение кислорода, в реакциях окисления или разложения, протекающие в расплавах.

Каждый из представленных методов получения пористой керамики имеет свои достоинства и недостатки.

Так, использование метода химического порообразования позволяет получать керамику с хорошо развитой закрытой пористостью, что оказывает положительное влияние на ее теплоизоляционные свойства. Применение выгорающих добавок приводит к формированию структуры с неоднородной поризацией системы.

Исследования основных способов поризации керамики не могут ограничиваться только изучением структуры пор, их распределением,

расположением, так как для стеновых материалов важнейшим условием конкурентоспособности являются прочностные свойства, которые зависят от прочности кристаллического каркаса, формирующегося в процессе спекания.

Все вышеперечисленные схемы и условия их реализации направлены на формирование максимально возможного количества пор. Однако совершенно не учитываются особенности спекания масс из различного сырья, возможность упрочнения керамического черепка за счет управления физико-химическими процессами при низкотемпературном обжиге.

1.4 Свойства керамических пористых материалов

Основные свойства пористой керамики изменяются в широких пределах и зависят от пористости и характера структуры, что значительно отличает их от свойств плотных тел [29]. К этим свойствам относится общая пористость, средняя плотность, проницаемость.

Общая (истинная) пористость – это количество пор в объеме тела, которая для пористой керамики может изменяться от 30 до 97 %.

Средняя плотность – это масса единицы объема материала, включая поры, которая при соответствующей пористости зависит от плотности материала, и как приведено ранее, указывает группу по эффективности для стеновой керамики.

Проницаемость – способность пропускать газ или жидкость через единицу площади и толщины изделия при наличии перепада давления. Пористость не влияет на коэффициент проницаемости. Она зависит от геометрии поровой структуры керамики, поэтому тела с одинаковой пористостью могут иметь различный коэффициент проницаемости.

Расчетные значения этих характеристик значительно различаются с экспериментальными данными, поэтому заранее определить параметры готовой продукции является сложной задачей.

Прочность таких структур зависит от способности твердых тел противостоять разрушению под действием внешних сил. При увеличении пористости, размера пор, образовании разрывов в ячеистом каркасе – прочность

уменьшается, что объясняется снижением поверхностей контакта между зернами частиц и возникновением напряжений, образующихся в местах соприкосновения зерен и пор, зависящих от характера строения.

Эффективность использования керамических материалов в качестве теплоизоляции оценивается теплопроводностью [51, 52].

Наибольшее влияние на теплопроводность имеет пористость, так как воздушные прослойки благодаря низкой проводимости воздуха являются эффективным барьером на пути теплового потока. При умеренных температурах зависимость теплопроводности от пористости прямо пропорциональна. Основными факторами, влияющими на перенос теплоты в пористых материалах, являются вид твердой фазы, пористость, строение, температура, вид заполняющего поры газа.

Известно, что материалы на основе Al_2O_3 , BeO , MgO , CaO при нагревании снижают теплопроводность, в отличие от пористой керамики из ZrO_2 , SiO_2 , а также на основе глин, которые увеличивают ее [53, 54]. При применении стеновой керамики данный фактор не играет значительной роли.

Рассмотренные выше методы получения пористой керамики и факторы, оказывающие влияние на теплофизические свойства керамических материалов свидетельствуют о том, что при использовании различного сырья и процессов, в результате которых происходит поризация, при одинаковой пористости теплопроводность материала будет зависеть от степени спекания, наличия микротрещин и других дефектов.

Следует отметить, что для керамических материалов различного назначения с теплопроводностью связаны и другие свойства, такие как термическая стойкость, постоянство службы при высоких температурах и т.д., которые не оказывают влияния на функциональные свойства стеновых изделий.

Таким образом, для формирования эффективной прочной керамики необходимо учитывать различные факторы и способы поризации, обеспечивающие управление формированием структур с высокой пористостью и прочностью, что является актуальной задачей современного материаловедения.

1.5 Основные способы получения эффективной полифункциональной керамики на основе природного и техногенного сырья

Для достижения требуемых эксплуатационных свойств керамики большое влияние оказывают свойства исходных сырьевых материалов, его однородность и реакционная способность, а также выбор технологии, обеспечивающей оптимальные свойства продукции.

Для формирования пористой структуры с высокой прочностью не всегда могут применяться традиционные способы, такие как высокая степень измельчения, увеличение содержания жидкой фазы, повышение температуры обжига, так как они являются эффективными для получения плотной прочной керамики [55-59].

В получении прочной пористой структуры большое значение имеет дисперсность сырьевых материалов, а ее подбор зависит от способа поризации, метода формования и типа используемого сырья. Так, при формовании, особенно полусухим методом, важным является поддержание соотношения крупных частиц к мелким в определенных пропорциях. При таком действии происходит заполнение пустот между большими частицами, частицами более мелкого размера, что, с одной стороны, обеспечивает необходимую пористость материалу, а с другой, формирует однородный кристаллический скелет, повышающий прочность. Эти технологии широко распространены в производстве огнеупоров.

Для формирования пористой структуры с помощью выгорающих добавок принято использовать разнообразные твердые горючие материалы природного и техногенного происхождения, применение которых экономически целесообразно.

Вызывает сомнение постоянство свойств материалов из-за отличающегося содержания углерода и, соответственно, изменения теплоизоляционных свойств.

В результате огромного количества исследований, проведенных российскими и зарубежными научными школами в данном направлении, получены материалы, характеризующиеся плотностью от 1000 до 1400 г/см³, прочностью от 11 до 15 МПа, коэффициентом теплопроводности (λ), Вт/(м · °С) от 0,18 до 0,26. Формирование в таких структурах кристаллических фаз

упрочняющего действия типа муллита, анортита и волластонита [45, 60, 61, 62], обеспечивающих прочность пористому материалу, подтверждается физико-химическими исследованиями.

Исследователями из Российской академии наук в г. Благовещенске рассмотрена возможность получения пористой алюмосиликатной керамики из глин Амурских месторождений с использованием отходов зерновых культур, резинотехнических изделий и опилок в качестве выгорающих добавок. В ходе исследования была определена пригодность и высокие показатели полученных изделий [63].

Широко распространённой технологией производства пористой керамики является ввод в состав масс невыгорающих добавок, изначально характеризующихся высокой пористостью и низкой плотностью, в виде природного сырья и синтезированных материалов.

Особое внимание принадлежит кремнеземсодержащему сырью - диатомитам, трепелам, опокам с плотностью от 350 до 800 кг/м³. На их основе разработаны пористые материалы со свойствами, зависящими от состава масс, глинистого сырья, предлагаемой технологии производства [64, 65, 66].

Вопросы создания энергоэффективных керамических материалов на основе невыгорающего наполнителя в виде гранулированного пеностекла подробно рассмотрены в работах ученых Белгородского государственного технологического университета им. В.Г.Шухова, Южно-Российского государственного политехнического университета, Сибирского государственного индустриального университета, исследователей республик Казахстан, Узбекистан и т.д. Пеностекло имеет невысокую среднюю плотность (140–200 кг/м³) и водопоглощение (до 5 %), хорошо спекается с керамическим черепком [67-71]. Следует отметить, что при использовании пеностекла необходимо проводить дополнительную поризацию, что требует корректировки количества пеностекла и температуры обжига. Основной задачей использования пеностекла является не столько поризация материала, сколько армирование его структуры за счет образования стеклокристаллической перемычки. Однако, в зависимости от

химико-минералогического состава глинистого сырья могут образовываться легкоплавкие эвтектики при более низких температурах, что приведет к заплавлению пор.

Поэтому в пористой керамике необходимо регулировать содержание расплава или активизировать твердофазовые процессы при низких температурах обжига с целью формирования кристаллических фаз упрочняющего действия, использовать механоактивацию для получения структурно дефектных материалов и армирующие добавки. Кроме того, учитывается целый ряд условий, обеспечивающих оптимальное содержание пор, равномерно распределенных в объеме материала, которые определяются методами поризации [62, 72].

Процессы вспенивания для получения пенокерамики чаще всего связаны с протеканием нижеприведенной реакции:



Сложность данной технологии заключается в использовании материалов, обеспечивающих спекание глиносодержащей керамики, и целого ряда добавок для улучшения реологических и технологических свойств керамической массы, обеспечения стабильности пористой структуры после вспенивания [38, 41, 51].

Несмотря на сложную технологию, прочность образцов не превышает 5 МПа. При этом материал характеризуется низкой плотностью менее 600 кг/м³, коэффициентом теплопроводности до 0,2 Вт/м·°С.

Для увеличения прочности пористых структур существуют различные методы, в том числе, армирование различными материалами.

Одним из таких материалов, использование которых широко распространено для повышения прочности пористых структур являются волокна различной природы. Волокна влияют на прочность, сопротивление распространению трещин, ударную вязкость и многие другие качественные показатели. Волокна производятся из материалов с различной температурой плавления: легкоплавкое - минеральное и стеклянное, высокоогнеупорных - каолинового состава и высшей огнеупорности из различных чистых оксидов [15].

Стекловолокно представляет собой волокна или нити, изготовленные из стекла или его производных, но благодаря сложному процессу производства, приобретает, в конечном итоге, уникальные свойства, нехарактерные для обычного стекла. Оно не разбивается при ударе, а легко гнется, при этом не деформируясь и не повреждаясь. Стекловолокно широко используется в строительстве, автомобилестроении и других отраслях промышленности, заменяя традиционные материалы [15, 73 - 75].

Стекловолокно имеет очень высокий предел прочности при растяжении, превышающий прочность других материалов и изделий. Удельная прочность стекловолокна (отношение прочности при растяжении к плотности) превышает аналогичную характеристику стальной проволоки. Их использование связано с вытянутой формой и набором полезных свойств, которые присущи для нитевидных кристаллов. Прочность таких волокон значительно выше керамики в связи с их высокой плотностью и практически бездефектным строением кристаллов. Нитевидные кристаллы способны сохранять свои упругие свойства практически до температуры плавления и восстанавливать форму после температурных деформаций [76].

В настоящее время хорошо зарекомендовали себя в производстве различных типов материалов и изделий базальтовые непрерывные волокна (БНВ), так как в результате хорошей совместимости их с другими материалами возникает возможность получения композиционных изделий. Так, использование БНВ с углеродными волокнами, а также в бетонах и асфальтобетонах в качестве армирующей добавки улучшает прочностные характеристики изделий, снижает стоимость и увеличивает перспективность их дальнейшего применения [77-80].

Прочность волокнистых керамических изделий зависит от пористости, структуры и характера контакта между волокнами. Так, учеными Татарстана использованы промышленные отходы стекловолокна для получения строительных керамических материалов. Они утверждают, что использование отходов производства стекловолокна позволяет не только решить серьезную

экологическую проблему, но и повысить качество производимых на кирпичных заводах изделий строительной керамики [81].

Таким образом, в результате анализа научных результатов по теме исследования установлено, что для повышения прочности керамики, пористость которой обеспечивается процессами выгорания добавок, пено- и газообразования, вводом природных и синтезированных невыгорающих добавок существуют определенные подходы, которые заключаются в механоактивации, использованию структурно дефектных сырьевых материалов и армирующих добавок. Эффективность их использования значительно усиливается, если они являются техногенными материалами, загрязняющими окружающую среду, утилизация которых является важнейшей задачей.

1.6 Роль низкокачественного глинистого сырья и техногенных отходов в формировании структуры пористой керамики

Исследования по использованию низкокачественного глинистого сырья в производстве керамических строительных материалов являются актуальными уже в течение нескольких десятилетий. Однако сейчас они становятся более востребованными в связи с истощением запасов качественных глин.

Особое внимание уделяется применению камнеподобного сырья-аргиллитоподобных глин, глинистых сланцев и др. [82, 83], огромные запасы которого находятся во многих регионах РФ, в том числе и в Ростовской области. На кафедре «Строительные материалы и изделия» Донского государственного технического университета проведены обширные исследования аргиллитоподобных глин по целому ряду свойств, геологические, включающие структурно-текстурные особенности их образования, физико-химические, технологические и послеобжиговые свойства. Это позволило предложить способы подготовки масс, формования и корректировки составов в зависимости от вида используемой продукции. В данных исследованиях отмечается высокая прочность изделий, связанная с химико-минералогическим составом аргиллитов.

Обсуждаемая тематика широко представлена в материалах различных международных конференций [84-86]. Позиционируется возможность получения керамзитового песка на основе аргиллитовых глин, за счет вспучивания ее минеральных составляющих, представленных в основном монтмориллонитами, гидрослюдами и другими минералами из масс оптимальной вязкости по упрощенной технологии во вращающейся печи. Зерновой состав керамзитового песка представлен фракциями 0,16-5,0 мм и имеет свойства: средняя насыпная плотность 650 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0,13-0,15 (Вт/м·°С), прочность 3,3-4,5 МПа и водопоглощение до 10% [83].

Научной группой под руководством В.Д. Котляра [87, 88, 89] проведены исследования по использованию опал-кристобалитовых опоковидных пород в производстве изделий стеновой керамики на основе классификационных признаков, в зависимости от которых расширяется область производства материалов на их основе.

Возможность применения высококарбонатных и глинистых опок для получения пористой керамики изучалась учеными Южно-Российского государственного политехнического университета [90, 91]. Основная задача исследований заключалась в управлении процессами кристаллизации масс на основе опоковидного сырья при оптимальном соотношении компонентов, а также использование процессов газовой выделености за счет значительного содержания карбоната кальция в высококарбонатной опоке для получения стеновой теплоизоляционной керамики.

Преимущественной тематикой исследований является также изучение возможности применения низкосортного глинистого сырья в технологиях производства стеновой и облицовочной керамики [92, 93, 94]. При этом во всех работах рассматривается применение пылеватых суглинков, супесей и т.д., которые в перспективе будут основным сырьевым материалом для производства строительной керамики, в связи с истощением запасов качественных глин.

Таким образом, изучение закономерностей формирования структуры и свойств низкотемпературной строительной керамики на основе

низкокачественного, мало кондиционного и ранее не используемого сырья с целью улучшения качества продукции, а также управление этими свойствами за счет технологических методов и ввода добавок, активизирующих процессы спекания, является важным направлением развития строительного материаловедения.

Таковыми добавками чаще всего являются отходы различных производств, имеющие дефектную структуру, что при низкотемпературном спекании способствует снижению температуры обжига, интенсификации процессов кристаллизации, повышению прочности и улучшению показателей других свойств.

Значительное количество исследований посвящено применению различных отходов производства в качестве поризующих, выгорающих и упрочняющих добавок, что, с одной стороны, позволяет их утилизировать и решать проблему с загрязнением окружающей среды, а с другой получать изделия с высокой степенью поризации.

В работах белорусских исследователей по созданию огнеупоров из тугоплавких глин Белорусского месторождения установлено, что при использовании карбонатного сапропеля, с повышенным содержанием СаО в зольном остатке (до 70 % по массе), образуются равномерные поры и анортитовая фаза, которая дают большой запас прочности [95].

Литовскими учеными О. Кизиниевич, Р. Жураускене, В. Кизиниевич в сотрудничестве с Г. Яковлевым и А. Бурьяновым из российских научных центров подтверждена возможность использования шлама от очистки питьевой воды (ШОПВ) в качестве поризующей добавки с содержанием около 70 % Fe_2O_3 . При вводе 40-60 % ШОПВ в массу получают изделия с пористостью 55-64 % [96].

В связи с большим количеством отходов в производстве алюминия и залежей глины после вскрытия угольных залежей в г. Новокузнецке, Ю. Тарасовой и Т. Шевченко был разработан и предложен высокоэффективный метод получения высокопористого сорбента за счет выгорания углерода в составе отхода производства алюминия (60,1 %). Полученный сорбент обладает высокой

адсорбционной способностью к ионам тяжелых металлов [97]. Применение аморфных осадков, которые образуются на предприятиях цветной и черной металлургии, в качестве добавки в керамическую массу в количестве 9 % способствует получению пористой структуры.

Ученые Томского государственного архитектурно-строительного строительного университета разработали метод изготовления стеклокерамики с закрытой пористостью из лессовидных суглинков и силикатных промышленных отходов. Метод позволяет получать теплоизоляционный материал как гранулированного типа, доводя температуру обжига до порообразования и понижая до пиропластического состояния, так и блочного типа, при получении которого обжиг ведется до получения стеклофазы, соединяющей гранулы в единую структуру.

Отмечается влияние гальванических шламов очистки сточных вод металлургического производства и отходов металлообработки для получения прочной и пористой керамики из глинистого сырья низкого качества [98, 99, 100].

К многочисленным отходам, возможность использования которых в производстве стеновой керамики изучалась учеными российских и зарубежных научных школ, относятся отходы с высоким содержанием карбоната кальция. Они образуются в огромных количествах на предприятиях угле- и нефтедобычи, тепловых и атомных электростанциях, химических предприятиях и др. производствах в виде зол, шлаков и шламов [101-108]. Одним из положительных свойств некоторых высококальциевых отходов, в частности, образующихся в результате очистки воды методом известкования, является достаточно высокое постоянство их химико-минералогического состава.

В связи с этим разработка технологии эффективной керамики с использованием техногенных материалов и низкокачественного глинистого сырья является перспективным направлением исследований, в результате которых возможно получение результатов, позволяющих установить физико-химические закономерности в формировании стеновой керамики с полифункциональными свойствами.

1.7 Выводы

Таким образом, на основании анализа литературных источников установлено следующее:

- теплоизоляционные керамические материалы применяются практически во всех отраслях промышленности и в зависимости от назначения характеризуются различными свойствами. Наиболее востребованными являются стеновые изделия, которые обладают полифункциональными, одновременно теплоизоляционными и прочностными свойствами.

- для формирования пористой структуры в низкотемпературных технологиях стеновой керамики наиболее эффективным является использование выгорающих добавок, способы пенообразования и газовыделения, химическая и термическая поризация масс.

- использование механоактивации и применение структурно-дефектных сырьевых материалов, к которым относятся отходы различных производств, позволяет интенсифицировать процессы спекания и улучшения прочностных свойств продукции.

- повышение прочности материала может обеспечиваться за счет использования армирующих добавок в виде неорганических низкоплотных природных и синтезированных материалов - трепелов, диатомитов, пеностекла, а также стекловолокна, выполняющих роль каркаса.

- управление образованием новых кристаллических фаз при низкотемпературном спекании высококальциевой керамики обеспечивает упрочнение структуры пористого материала.

2 МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ. МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ЕЕ РЕАЛИЗАЦИИ

2.1 Физико-химические и керамо-технологические свойства глинистого сырья

В производстве керамических материалов различного назначения определяющая роль принадлежит глинистому сырью, свойства которого зависят от химико-минералогического состава и процессов, происходящих при его сушке и обжиге.

В качестве глинистого сырья в данной работе использовали глины Владимировского и Дарагановского месторождений Ростовской области и глину Жетмолинского месторождения Кабардино-Балкарской республики. Выбор данного глинистого сырья обусловлен их широким использованием в производстве строительной керамики и отличающимися физико-химическими, технологическими и послеобжиговыми свойствами.

Закономерности в формировании структуры и свойств при обжиге глин совместно с поризующими материалами позволили исследовать возможность применения в качестве глинистого сырья низкосортных камнеподобных аргиллитов, в частности, Замчаловского месторождения Ростовской области [109].

Изучение технологических свойств проводили в соответствии с ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний», классификационные характеристики по ГОСТ 9169-21 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация» [110, 111].

Исследуемое глинистое сырье по основным технологическим свойствам, которые характеризуются пластичностью, гранулометрическим составом, воздушной усадкой, чувствительностью к сушке отличаются из-за различия в минеральном и химическом составе, количестве и виде примесей.

Гранулометрический состав определяли по методике ГОСТ 21216-2014 «Сырьё глинистое. Методы испытаний», мокрым просеиванием 50 граммовых

проб вручную на ситах 1000 мкм, 500 мкм, 250 мкм, 125 мкм, 63 мкм. Пробы были полностью вскрыты после кипячения и перемешивания магнитной мешалкой в течение 24 часов (таблица. 1). Подготовку проб аргиллитовой глины проводили с учетом ее плохо размокающей структуры, по методике, предложенной в работе Котляра А.В. [109], которая заключается в ударно-раздавливающем измельчении высушенной породы и просеивании через сито с ячейками 0,16 мм.

Таблица 1 – Данные мокрого просеивания в массовых процентах для исследуемого глинистого сырья

Размеры частиц, мкм	Весовая доля частиц, % для глин			
	Владимировской (В)	Дарагановской (Д)	Жетмолинской (Ж)	Аргиллитовой (А)
> 1000	0	0	0,1	17,4
< 1000	100,0	100,0	99,9	82,6
< 500	100,0	100,0	99,9	64,5
< 250	99,8	99,7	99,4	54,0
<125	98,3	95,1	96,9	-
< 63	96,3	92,8	95,1	-

Исследования по определению количества и размера включений приведены в таблице 2. Классификационные характеристики определяли по ГОСТ 9169-2021.

Таблица 2 – Определение содержания крупнозернистых включений

Место-рождение глины	Общий остаток на сите с размером отверстий 0,5 мм, в %	Частные остатки на ситах, в %, с размером отверстий сит, в мм				Характеристика остатка	Классификация глинистого сырья по количеству и размеру включений
		5,0	2,0	1,0	0,5		
1	2	3	4	5	6	7	
Владимировское	0,44	Не определяются в соответствии с ГОСТ 21216-2014				Кварц, органика, полевой шпат	С низким содержанием, со средними включениями

Продолжение табл. 2							
1	2	3	4	5	6	7	8
Дарагановское	1,04	0,18	0,14	0,58	0,14	Кварц, включения известняка, пирит 5 мм, единичные до 10 мм, органические остатки	Со средним содержанием, со средними включениями
Жетмолинское	0,35	Не определяются в соответствии с ГОСТ 21216-2014				Кварц, полевые шпаты	С низким содержанием, с мелкими включениями
Замчаловское	-	-	-	-	10,6	Не размокшие твердые частицы основной породы, гематит, кварц	С высоким содержанием

Традиционное глинистое сырье характеризуется низким и средним содержанием включений с размером включений не более 5 мм. Аргиллиты содержат количество включений с общим остатком на сите с размером отверстий 0,5 мм более 5%, что соответствует их высокому содержанию. При этом размер включений зависит от степени измельчения сырья, что не дает достоверных данных по размеру включений.

Результаты определения содержания тонкодисперсных фракций пипеточным методом по ГОСТ 21216-2014 приведены в таблице 3. Для жетмолинской глины данные взяты из гистограммы, полученной на лазерном дифракционном анализаторе модели NanoТес2 (Германия) (рисунок 1).

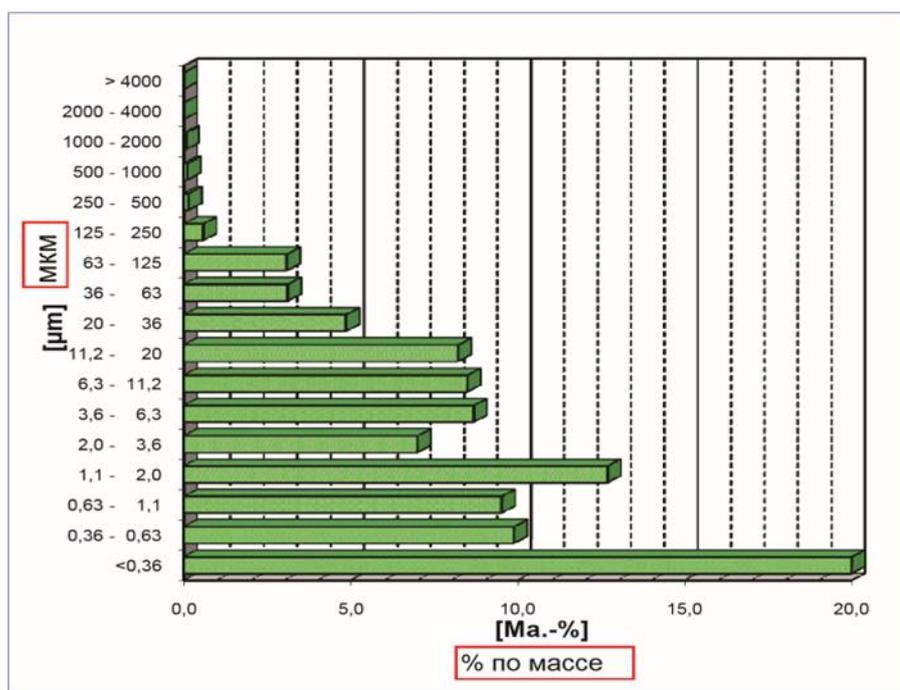


Рисунок 1- Гистограмма классификации частиц жетмолинской глины

Таблица 3 - Результаты определения содержания тонкодисперсных фракций

Проба из глинистого сырья	Содержание фракций, мм, %					Наименование группы
	> 0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001	
владимировского	3,7	11,2	9,3	14,5	61,3	высокодисперсное
дарагановского	7,3	33,1	12,2	14,6	32,8	дисперсное
жетмолинского	8,0	26,1	8,5	27,9	29,5	дисперсное

В соответствии с диаграммой Винклера, показывающей зависимость от размера частиц областей получения строительных керамических материалов (рисунок 2), глинистое сырье располагается в области производства керамического кирпича и черепицы. Владимирское глинистое сырье содержит около 75% фракции с размером частиц менее 0,005 мм, что в условиях промышленного производства вызывает необходимость подшихтовки ее песком для улучшения сушильных свойств при получении керамического кирпича.

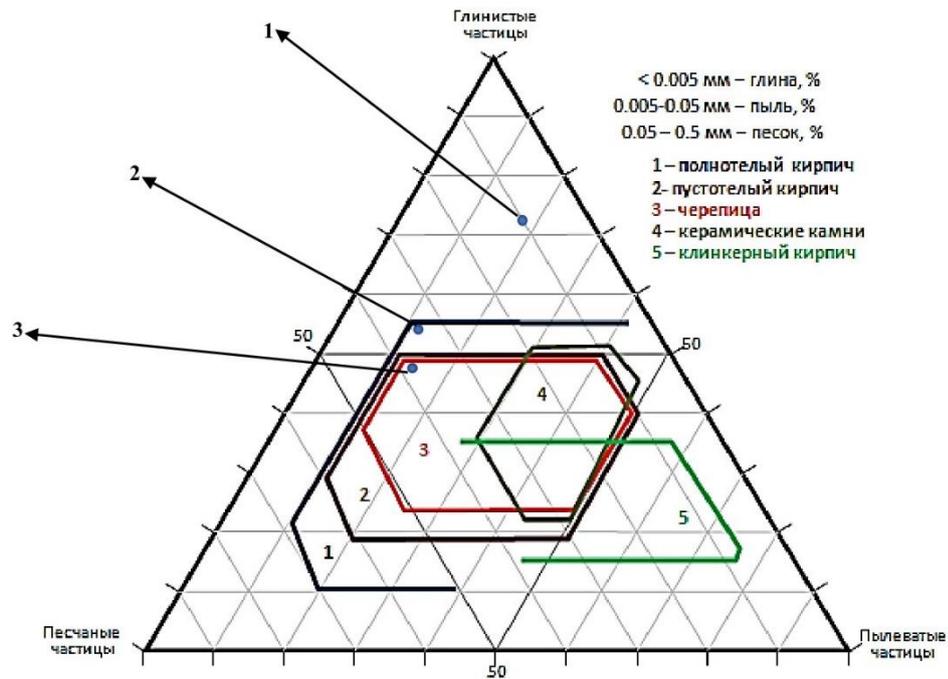


Рисунок 2 – Области применения месторождений глинистого сырья в зависимости размера частиц: 1-владимировское, 2- жетмолинское, 3-дарагановское

Однако полученные результаты должны согласовываться с технологическими и эксплуатационными свойствами.

Пластичность глин определяли по методу Васильева, который позволяет установить число пластичности по разности влажностей на границе текучести и раскатывания в соответствии с методикой ГОСТа 21216-2014. Результаты исследования и классификация приведены в таблице 4. Для аргиллитовой глины определение основных технологических свойств проводили при измельчении до прохода через сито 0,63 мм.

Таблица 4 – Пластичность глин и их классификация

Проба из глинистого сырья	Влажность на границе текучести, %	Влажность на границе раскатывания, %	Число пластичности, %	Классификация по числу пластичности
Владимировского	29,6	16,4	13,2	Умереннопластичное
Дарагановского	27,7	17,7	10,0	Умереннопластичное
Жетмолинского	34,6	18,3	16,3	Среднепластичное
Замчаловского аргиллита	15,4	9,3	6,1	Малопластичное

Важнейшим свойством для получения высококачественной продукции, особенно при пластическом способе формования, является чувствительность масс, а значит, глинистого сырья, которое является определяющим в массе, к сушке.

Исследования сушильных свойств проводили по методу А.Ф. Чижского, который позволяет оценить не только результат, но и критическую влажность, при которой возникает образование основных сушильных дефектов - трещин или усадочных деформаций. При применении данного метода одновременно определяется формовочная влажность и воздушная усадка, которые также характеризуют эффективность использования глинистого сырья, возможность применения определенного способа формования (полусухое, жесткая экструзия, пластичное или мягкое «ручное»).

Результаты исследования сушильных свойств приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Определение коэффициента чувствительности к сушке по методу Чижского

Проба из глинистого сырья	Формовочная влажность, %	Критическая влажность, %	Воздушная усадка, %	Коэффициент чувствительности к сушке	Классификация глин по коэффициенту чувствительности к сушке
Владимировского	22,6	11,0	7,3	1,6	Среднечувствительное
Дарагановского	20,7	16,5	7,6	0,3	Малочувствительное
Жетмолинского	23,7	7,0	8,1	2,5	Высокочувствительное
Замчаловского аргиллита	12,2	11,0	3,2	0,1	Малочувствительное

Исследуемое глинистое сырье значительно отличается по коэффициенту чувствительности к сушке, что, в первую очередь, зависит от его минерального состава, который определяли количественно с помощью рентгенодифракционного анализа (РДА), на рентгеновском дифрактометре Ultima-IV фирмы Rigaku (Япония). Рабочий режим – 40 кВ, 40 мА, медный анод, никелевый фильтр, диапазон измерений – 3–65 (2θ), шаг по углу сканирования 0.02 (2θ), фиксированная система фокусируемых щелей (таблица 6).

Таблица 6 – Минералогический состав глин

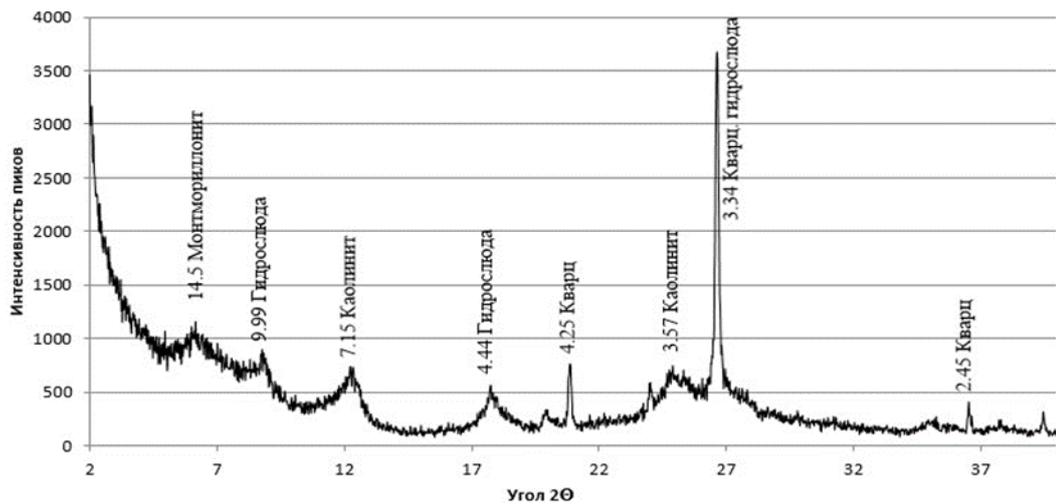
Наименование месторождения глинистого сырья	Содержание минералов, % по массе	Тип глины
Владимировская	Гидрослюда – 14,0-16,0; Каолинит-28,0-30,0; Смешанно-слоистые минералы – 18,0-20,0; Кварц – 20,0-25,0; Полевой шпат – 3,5-5, 0; Акцессорные минералы – 1,0-2,5.	Каолино-гидрослюдистая
Дарагановская	Гидрослюда – 12,0-14,0; Каолинит – 6,0-8,0; Монтмориллонит – 15,0-17,0; Кварц – 35,0-37,0; Кальцит – 10,0-12,0; Полевой шпат – 13-15.	Полиминеральная
Жетмолинская	Смешаннослоистые-27,0-30,0; Гидрослюда – 10,0-11,0; Каолинит-14,0-16,0; Монтмориллонит – 28,0-30,0; Кварц – 23,0-25,0; Кальцит-1,0-2,0; Полевой шпат – 4,0-6,0.	Бентонитовая
Замчаловская аргиллитовая	Смешаннослоистые – 12,0-14,0; Каолинит – 13,0-15,0; Гидрослюда – 23,0-25,0; Кварц – 27,0-30,0; Полевой шпат – 6,0-8,0.	Каолино-гидрослюдистая

Высокая чувствительность к сушке жетмолинской глины обеспечивается значительным содержанием монтмориллонита (около 50%), который находится в чистом виде и в смешаннослоистых минералах. Около 20% смешаннослоистых минералов во владимировской глине обуславливает среднюю чувствительность к сушке.

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3М (рисунок 3) определили фазовый состав глин Владимировского и Жетмолинского месторождений, наиболее отличающихся друг от друга по содержанию основных минералов.

Монтмориллонит определен по серии основных диагностических рефлексов, соответствующих следующим межплоскостным расстояниям ($^{\circ}\text{A}$): 12.3–15.0; 4.97–5,0; 4.48; 2.56; 1.69–1.7; 1.492–1.504, полевые шпаты (3,76; 3,18; 3,13 $^{\circ}\text{A}$), гематит (3,69; 2,69; 2,52 $^{\circ}\text{A}$).

а



б

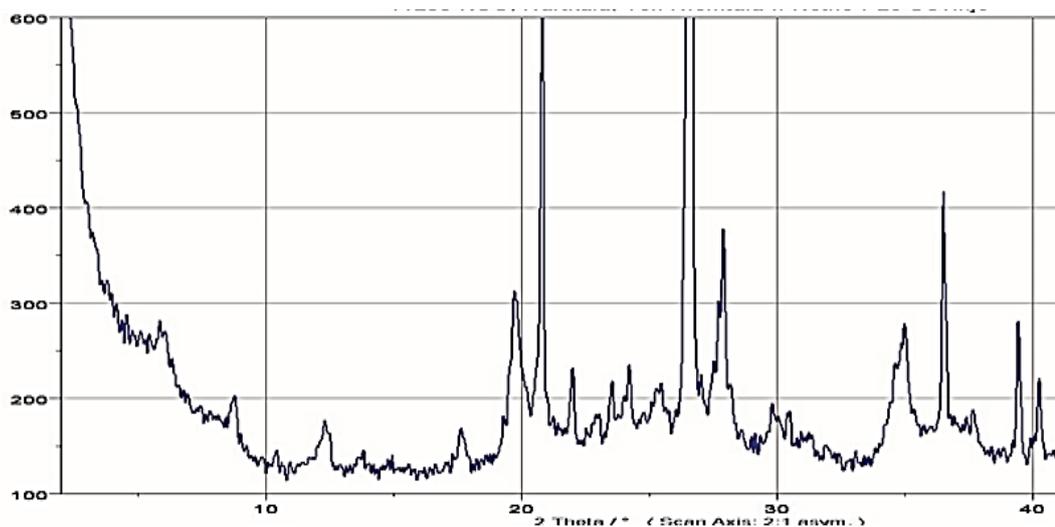


Рисунок 3- Рентгенограммы глин: владимировской (а), жетмолинской (б)

Основные послеобжиговые свойства изучали в соответствии с нормативными документами по ГОСТам 7025-91 «Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости»; 8462-85 «Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе»; 530-2012 «Кирпич и камни керамические» [112, 113, 114].

Для определения интервала спекания (таблица 7) исследуемого глинистого сырья, который характеризует область получения материалов с различной степенью спекания, были подготовлены образцы - плитки (60×25×10 мм) и кубики (35×35×35 мм) пластическим способом с формовочной влажностью из предварительной подготовленной высушенной и измельченной глины,

просеянной через сито № 063. Вылеживание глины проводили в течение суток, для аргиллитовой в течение 2 суток.

Таблица 7 Определение интервала спекания глинистого сырья

Наименование месторождения глинистого сырья	Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Интервал спекания °С, характеристика по спекаемости
Владимировская	950	14,4	1,86	Неспекающаяся
	1000	11,5	1,98	
	1050	7,2	2,00	
	1100	5,4	2,25	
	1150	Признаки пережога		
Дарагановская	950	15,6	1,88	Неспекающаяся
	1000	14,5	1,89	
	1050	14,2	1,90	
	1100	13,2	1,91	
		Признаки пережога		
Жетмолинская	950	10,4	1,99	Низкотемпературного спекания, интервал спекания более 150 °С
	1000	8,5	2,08	
	1050	4,7	2,24	
	1100	0,1	2,33	
		Признаки пережога		
Замчаловская аргиллитовая	950	10,2	2,01	Низкотемпературного спекания, интервал спекания более 150 °С
	1000	8,2	2,11	
	1050	5,3	2,38	
	1100	1,9	2,54	
	1150	Признаки пережога		

Согласно полученным данным, исследуемое глинистое сырье отличается по минеральному составу, технологическим и послеобжиговым свойствам, которые обеспечивают, в конечном итоге, различную пригодность для получения эффективной стеновой керамики.

В связи с этим, основной задачей дальнейших исследований является установление особенностей спекания масс на основе данных глин и поризующих карбонатных материалов, способов управления формированием пористой и прочной структуры материала.

2.2 Методология и основные методы реализации поставленной задачи

Для проведения исследований разработана структурно-методологическая схема для получения эффективной керамики, представленная на рисунке 4.

Разработанная схема позволяет оценить основные способы производства эффективной керамики и пригодность глинистого сырья в зависимости от его химико-минералогических, технологических и послеобжиговых свойств с целью установления закономерностей в формировании структуры и свойств, что соответствует рабочей гипотезе исследований. Для этого были определены физико-химические и технологические свойства, на основании которых установлены основные факторы, влияющие на структуру и свойства керамического черепка на основе чистых глин и при вводе поризующих добавок.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в качестве глинистого сырья возможно использование низкокачественных глинистых материалов, в частности, аргиллитовых, которые по химико-минералогическому составу и послеобжиговым свойствам аналогичны традиционному глинистому сырью, но по технологическим свойствам требуют дополнительных научно-практических решений, которые предложены в опытно-промышленных испытаниях (приложение 1).

Для реализации поставленных задач и установления закономерностей в формировании структуры стеновых низкоплотных керамических материалов использовали физико-химические методы исследований.

Для изучения фазовых превращений и физико-химических процессов, происходящих при нагревании глинистого сырья в зависимости от его химико-минералогического состава, использовали дифференциально – термический анализ, с использованием дериватографа системы Paulik– Paulik–Erdey марки Q–1500 D [115]. Нагрев проводили в интервале температур 20 – 1000 °С со скоростью нагрева исследуемых образцов 10 °С/мин. в соответствии с условиями синтеза пористой стеновой керамики.



Рисунок 4- Структурно-методологическая схема исследований для получения стеновой керамики полифункционального назначения

Рентгенофазовые исследования природного и техногенного сырья, а также изменение кристаллической структуры материала в результате термохимических процессов изучали с использованием дифрактометра ДРОН – 3М. Аппарат имеет рентгеновскую трубку БСВ–24 с CuKa – излучением и CoKa – излучением ($2\theta = 10 - 90$ град.) и никелевым фильтром. Скорость съемки составляла 2–4 град/мин, напряжение анод–катод 30–40 кВ, анодный ток 15–25 тА. В соответствии со справочными данными расшифровку дифрактограмм проводили по таблицам Я.Л. Гиллера и рентгенометрической картотеке ASTM [116, 117, 118].

Для определения количества техногенных материалов в виде отходов пыли электрофильтров и армирующих добавок стекловолокна и установления их влияния на полифункциональные свойства стеновой керамики в зависимости от химико-минералогического состава глинистого сырья применяли данные, полученные в результате эксперимента с использованием ортогонального плана для двух факторов (таблица 8) [119, 120, 121, 122].

Таблица 8 – План эксперимента

№ состава	Натуральные показатели	
	X_1 (% по массе)	X_2 (° C)
1	0	950
2	10	950
3	0	1050
4	10	1050
5	10	1000
6	0	1000
7	5	1050
8	5	950
9	5	1000

В качестве выходного фактора определяли предел прочности при сжатии (Y), МПа. Вид модели зависимости [119]:

$$y(x_1, x_2) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2,$$

где x_1, x_2 – нормированные переменные, b_j – коэффициенты, подлежащие оценке (определению). Значения коэффициентов модели определяли по формулам [120]:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_{1i} Y_i}{6}; \quad b_2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_{2i} Y_i}{6}; \quad b_{11} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{1i}^2 Y_i}{2}; \quad b_{22} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{2i}^2 Y_i}{2};$$

$$b_{12} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} Y_i}{4}; \quad b_0 = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{9} - 0,67b_{11} - 0,67b_{22}.$$

Нормировку значений факторов к интервалу $[-1, +1]$ выполняли следующим образом. Определяли величины для факторов ($k=1,2$):

- пределы изменения значений факторов: X_k^{\min}, X_k^{\max} ;
- центр значений факторов: $C_k = \frac{X_k^{\min} + X_k^{\max}}{2}$;
- шаг варьирования значений факторов: $\Delta X_k = \frac{X_k^{\max} - X_k^{\min}}{2}$.

Правила для преобразования факторов: $x_k = \frac{X_k - C_k}{\Delta X_k}$.

Для числа опытов $n=9$, число коэффициентов, связанных с факторами $m=5$.

Оценку дисперсии воспроизводимости рассчитывали по формуле:

$$S_e^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}), \quad \text{где } \bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i \text{ – среднее значение величины } Y.$$

Остаточную дисперсию модели определяли по формуле:

$$S_{ост}^2 = \frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{y}_i)^2,$$

где \hat{y}_i – значение, найденное из уравнения модели.

Оценку адекватности модели проводили с помощью F -критерия Фишера по формуле:

$$F = \frac{S_{ocm}^2}{S_e^2}.$$

Полученный результат сравнивали с табличным критическим значением для уровня значимости $\alpha = 0,05$ со степенями свободы $k_1 = m$, $k_2 = n - m - 1$.

В данном случае $F_\alpha(k_1, k_2) = F_{0,05}(5, 3) = 9,01$ [121]. Если выполняется условие $F \leq F_\alpha(k_1, k_2)$, то модель считается адекватной.

Оценку значимости коэффициентов модели выполняли с помощью t -критерия Стьюдента. Проверку выполняли для каждой оценки b_j . Для этого вычисляли значения статистик по формуле:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}, \quad j = \overline{0, m},$$

где S_{b_j} – среднеквадратическое отклонение оценки. В качестве этой величины используется $S_{b_j} = \sqrt{\frac{S_e^2}{n}}$.

Расчетные значения статистик t_j сравнивали с табличным критическим значением для уровня значимости $\alpha = 0,05$ с числом степеней свободы $n - m - 1$. В рассматриваемом случае $t_\alpha(n - m - 1) = t_{0,05}(3) = 3,18$ [120]. Если выполняется условие $t_j \leq t_\alpha(n - m - 1)$, то принимается гипотеза о незначимости коэффициента.

Определение микроструктурных характеристик исследуемых объектов проводили с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором фирмы "LINK". Съемку проводили при следующих режимах: ускоряющее напряжение электронного пучка 10–15 кВ, рабочее расстояние съемки 20 – 50 мм, возможность увеличения до 15000 раз.

Исследование структуры эффективной керамики с помощью электронной микроскопии дает возможность изучить поверхностную морфологию скола обожженного образца, выявить отдельные зерна и зоны с

различным химическим составом, провести анализ минерала в исследуемой точке, и представляет особый интерес при разработке технологии низкоплотной керамики, так как позволяет установить особенности в формировании структуры материала в зависимости от используемого глинистого сырья, а также размер и расположение образующихся пор в алюмосиликатной матрице и, тем самым, можно объяснить изменение прочностных и теплоизоляционных свойств.

Таким образом, комплекс исследований, включая методики изучения свойств сырья и керамического материала в соответствии с требованиями ГОСТов, а также современных физико-химических методов позволил получить результаты, подтверждающие выполнение поставленной цели и задач данной работы.

2.3 Выводы

1. Для исследований предложено глинистое сырье Владимировского, Дарагановского месторождений Ростовской области, Жетмолинского месторождения Кабардино-Балкарской республики и малокондиционных аргиллитов Замчаловского месторождения Ростовской области, выбор которого обусловлен или их широким использованием в производстве строительной керамики или малоиспользуемых, установлено влияние химико-минералогического состава на физико-химические, технологические и послеобжиговые свойства керамического материала и возможность применения аргиллита для получения прочной керамики при низкотемпературном обжиге.

2. Разработана структурно-методологическая схема исследований для получения стеновой керамики полифункционального назначения.

3. Определены методы исследования в соответствии со стандартными методиками и требованиями ГОСТов для изучения влияния способов термической и химической поризации на функциональные свойства пористой керамики.

4. Физико-химические методы исследования, включающие дифференциально-термический, рентгенофазовый, сканирующую электронную

микроскопию позволят исследовать физико-химические закономерности формирования структуры высококальциевой пористой керамики и управлять процессами формирования новых кристаллических фаз упрочняющего действия.

5. Использование математического метода двухфакторного ортогонального плана эксперимента позволит установить области формирования керамики с использованием пыли электрофильтров цементного производства и армирующих добавок стекловолокна и их влияние на полифункциональные свойства стеновой керамики в зависимости от химико-минералогического состава глинистого сырья.

3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭФФЕКТИВНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГЛИН И ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ОТХОДОВ

Анализ результатов научных исследований, представленных в работах российских и зарубежных ученых, показал, что основными тенденциями в получении теплоэффективных керамических материалов является использование различных способов поризации или их комплексное применение. Выбор способов поризации зависит от вида сырьевых материалов, их технологических свойств, температуры обжига и др.

В связи с тем, что целью данной работы является разработка технологии эффективной керамики на основе глинистого, в том числе, низкокачественного сырья и техногенных материалов необходимо провести исследования, которые позволят установить теоретические и технологические закономерности в формировании структуры и свойств при низкотемпературном обжиге стеновой керамики.

3.1 Характеристика глинистых сырьевых материалов для получения низкоплотной керамики

Традиционным сырьем, обеспечивающим спекание для получения прочного керамического материала при температурах обжига более 1000 °С, являются глины с высоким содержанием Al_2O_3 , который способствует образованию кристаллических фаз, в частности, муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

В Ростовской области таким требованиям удовлетворяют глины Владимировского месторождения. Однако данное глинистое сырье очень неоднородно по химическому составу и поэтому его шихтуют и классифицируют по сортам в зависимости от содержания Fe_2O_3 . В данной работе использовали глины ВКС-2 (со средним содержанием Fe_2O_3), ВКВ (с высоким содержанием Fe_2O_3).

Глинистое сырье Владимировского месторождения широко используется в производстве керамогранита и облицовочной плитки на ООО «Шахтинская керамика», керамического лицевого и клинкерного кирпича на АО «Маркинский

кирпичный завод», а также поставляется на целый ряд других предприятий Ростовской области, Краснодарского и Ставропольского края, тщательно изучено и представлено широкой аудитории [123].

Установление закономерностей в формировании структуры керамики полифункционального назначения с учетом физико-химических процессов, протекающих при низкотемпературном спекании в зависимости от химико-минералогического состава глинистого сырья, является исключительно актуальным и возможно только при условии изучения различных глин [124].

Для этого помимо владимировских глин исследовали глины Дарагановского (Ростовская область), Жетмолинского (Кабардино-Балкарская республика) месторождений с различным содержанием основных оксидов и оксидов-примесей для получения на их основе керамики с низкой плотностью.

Использование высококачественного сырья для получения низкоплотной керамики за счет формирования технологических пустот, весьма эффективно, но в связи с его возрастающим дефицитом требуется изучение возможности использования в таких технологиях низкокачественных или даже малокондиционных глин. В связи с этим исследовали возможность применения аргиллитовой глины Замчаловского месторождения (Ростовская область). Химический состав глинистого сырья приведен в таблице 9.

Таблица 9 - Химический состав глинистых материалов

Наименование месторождений глинистого сырья	Содержание оксидов, % по масс.							Сумма
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	ппп	
Владимировская ВКС-2	57,48	22,86	2,29	0,83	1,39	3,48	9,30	97,63
Владимировская ВКВ-2	62,13	20,60	4,39	0,93	1,37	3,13	7,80	100,35
Дарагановская	60,10	12,70	4,80	5,90	2,60	4,80	8,30	100,00
Жетмолинская	61,66	18,21	6,98	1,24	1,88	3,74	6,73	100,44
Замчаловская аргиллитоподобная	55,97	22,43	5,02	1,54	1,79	5,30	5,93	97,98

По химическому составу исследуемые глинистые породы относятся к группам кислого (дарагановская) и полукислого сырья (остальные) с различным содержанием окрашивающих примесей Fe_2O_3 от 2,29 до 6,98 %. Наличие карбонатных соединений – кальцита в дарагановской глине подтвердили вскипанием при взаимодействии пробы с 10 %-м раствором соляной кислоты.

Исследуемые глины являются полиминеральными с различным содержанием каолинита, монтмориллонита и гидрослюда (таблица 6), что является важнейшим фактором для проведения исследований, позволяющих установить закономерности формирования фазового состава и свойств керамического черепка на их основе, а также особенности структуры пористой керамики при использовании различных способов поризации.

Глинистое сырье Владимировского и Дарагановского месторождений широко используется в производстве керамического кирпича на крупнейших предприятиях России и поэтому его технологические свойства, как подтверждают и наши исследования, соответствуют необходимым требованиям производства стеновой керамики.

3.2 Характеристика кальцийсодержащих техногенных материалов

В производстве строительной керамики большую роль играют техногенные материалы, которые позволяют экономить традиционное природное сырье, выступают в роли компонентов, улучшающих качество изделий при значительно меньших энергозатратах, снижают себестоимость продукции, и что, особенно важно, решают экологические проблемы.

В связи с этим, разработка ресурсо- и энергосберегающих технологий, является наиболее актуальным направлением развития промышленности строительных материалов [124, 125].

Техногенные продукты различных отраслей промышленности, прошедшие определенную технологическую обработку, очень часто обладают свойствами, которые позволяют использовать их в качестве сырья в других производствах, в том числе, в топливной энергетике, где образуются различные типы отходов в

виде зол, шламов и шлаков, которые в большом количестве уже находятся в золоотвалах и шламонакопителях.

Особый интерес представляют шламовые отходы, образующиеся в процессе водоподготовки, необходимой для защиты от отложений примесей воды на поверхности парогенераторов и аппаратах турбин, которые могут вызвать их повреждение и снизить экономичность. Поэтому в процессе предварительной подготовки добавочной воды с применением извести и образуются высококальциевые шламы- отходы (ВКО), которые усиливают экологическую нагрузку на прилегающие территории ТЭС, ГРЭС, АЭС.

Существует большое количество исследований, связанных с их утилизацией в строительстве, сельском хозяйстве, в металлургии [126-130]. Однако данная проблема существует и в настоящее время.

ВКО характеризуются необходимым постоянством состава и содержат значительное количество кальцийсодержащих компонентов в виде CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, однородностью, невысокой стоимостью [131].

Возможность применения ВКО в качестве сырьевого материала керамических масс для получения низкоплотной керамики связана с тем, что основу его составляет карбонат кальция, при декарбонизации которого образуется CaO и газ CO_2 , поризующий керамический композит [132]. Кроме того, не требуются дополнительные энергозатраты на его измельчение, так как имеет достаточно мелкофракционный состав, мкм: 5...10-24,7%, 10...25-74,2%, 25...50-1,0%, 50...100-0,1%.

К техногенным материалам предъявляют особые требования по радиологическим и гигиеническим характеристикам. В связи с тем, что в данной работе предполагается производство на основе данных отходов керамического кирпича, который будет применяться при строительстве жилых и общественных зданий, то для таких материалов содержание естественных радионуклидов не должно превышать 370 Бк/кг.

Пробы ВКО, отобранные из шламоотстойника Новочеркасской ГРЭС, были исследованы в радиологической лаборатории в соответствии с существующими

нормативными требованиями [133, 134] и показали следующие результаты (таблица 10).

Таблица 10 - Средние значения эффективной удельной активности радионуклидов в ВКО Новочеркасской ГРЭС

Наименование пробы	Описание пробы	Радио-нуклид	Удельная активность, A_0 , Бк/кг	$A_{эфф}$, Бк/кг	МЗУ А	A_0 /МЗУ А
ВКО	Сыпучий материал серого цвета	U-238	170	23	10^4	0,017
		Ra-226	20		10^4	0,002
		K-40	34		10^6	0,000034
		Th-234	Менее 0,005			

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования отхода в производстве строительных материалов.

Другим техногенным материалом, который также содержит карбонат кальция, является цементная пыль. Пыль электрофильтров цементного производства (ПЭЦП) представляет собой непластичный нетоксичный тонкодисперсный материал, в котором содержание фракции менее 10 мкм может достигать 75% в зависимости от способа обжига сырьевой шихты. Наименьшая фракция образуется при сухом способе производства и улавливается в третьем поле электрофильтра. Из-за наличия в составе ПЭЦП значительного количества щелочных оксидов ($K_2O+Na_2O:20-25\%$), ее возврат в производство цемента невозможен, однако может оказать положительное влияние на процессы поризации и спекания при производстве строительной керамики.

Для подтверждения более высокой реакционной способности отходов проводимые в работе исследования сравнивали с аналогичными с мелом. Химический состав материалов и природного материала мела приведен в таблице 11.

Таблица 11 - Химико-минералогический состав кальцийсодержащих материалов

Наименование сырья	Минералогический состав	Содержание оксидов, % по масс.							Сумма
		SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	ппп	
Мел Тарасовского месторождения, Ростовская обл.	Кальцит	4,93	0,85	0,40	51,20	0,70	0,21	41,36	99,54
ВКО Новочеркасская ГРЭС	Кальцит Арагонит	5,10	2,60	1,70	45,14	7,42	0,15	40,30	99,70
Цементная пыль ОАО «Себряковцемент»	Кальцит	7,02	2,27	2,08	28,86	0,69	21,50	23,28	100,0

Все приведенные материалы характеризуются высоким содержанием CaO от 28,86 % в ПЭЦП до максимального в меле 51,20 %. ВКО содержит небольшое количество щелочных оксидов и оксида железа. ПЭЦП образующаяся в результате высокотемпературных процессов, содержит значительное количество щелочных компонентов.

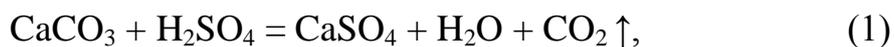
3.3 Исследование влияния высококальциевых отходов на свойства керамического черепка при использовании глин различного химико-минералогического состава

3.3.1 Определение оптимального содержания ВКО для получения пористой керамики в зависимости от используемого глинистого сырья

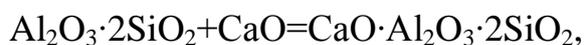
На основании анализа литературных источников установлено, что существует большое количество способов получения пористой керамики. Одним из сдерживающих факторов является низкая прочность теплоизоляционных материалов, обусловленная наличием значительного количества открытых пор. Для ее повышения необходимо обеспечить в процессе спекания формирование таких кристаллических фаз, образование которых происходит при

низкотемпературном спекании при условии оптимального сочетания компонентов в массе.

В качестве поризующих компонентов могут быть кальцийсодержащие материалы природного и техногенного происхождения, с помощью которых можно увеличить пористость за счет процессов декарбонизации при обжиге, а также взаимодействия карбонатов кальция с серной кислотой на стадии подготовки массы (1) и обжига (2) по реакциям:



Прочность материала может увеличиться за счет формирования в процессе обжига кальцийсодержащих кристаллических фаз, обеспечивающих необходимые свойства.



Приоритетным направлением в данной технологии является применение техногенных продуктов, которые имеют высокую реакционную способность и возможность образования прочных кристаллохимических структур.

В качестве такого материала использовали высококальциевый отход, образующийся на электростанциях в результате очистки воды методом известкования, в данном случае ВКО Новочеркасской ГРЭС.

Для установления влияния ВКО на свойства пористой керамики, были первоначально проведены исследования только на основе глинистого сырья. Для этого были приготовлены массы из предварительно высушенной глины, измельченной до прохода через сито с размером отверстий 1,0 мм. Методом пластического формования с влажностью от 15 до 20 % в зависимости от минералогического состава сырья формовали лабораторные образцы в виде кубиков размером 35x35x35 мм и плиток 60x25x10 мм. Образцы высушивали в сушильном шкафу до влажности не более 1 % и обжигали в муфельной печи с автоматическим контролем температурного режима при 1000 °С с последующим

определением значений водопоглощения, прочности, плотности и пористости согласно ГОСТов 2409-95, 7025-91 [112, 113].

Результаты исследований приведены в таблице 12. Анализ полученных результатов показывает закономерную зависимость свойств образцов на основе обожженных глин от их химико-минералогического состава.

Таблица 12– Физико-механические свойства образцов на основе глин

Наименование	Водопоглощение, %	Пористость, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности на сжатие, МПа
ВКС-2	11,0	18,0	1960	25,0
Дарагановская	13,0	25,0	1900	22,0
Жетмолинская	8,0	14,0	2100	30,0
Аргиллитовая глина	8,0	22,6	2140	39,0

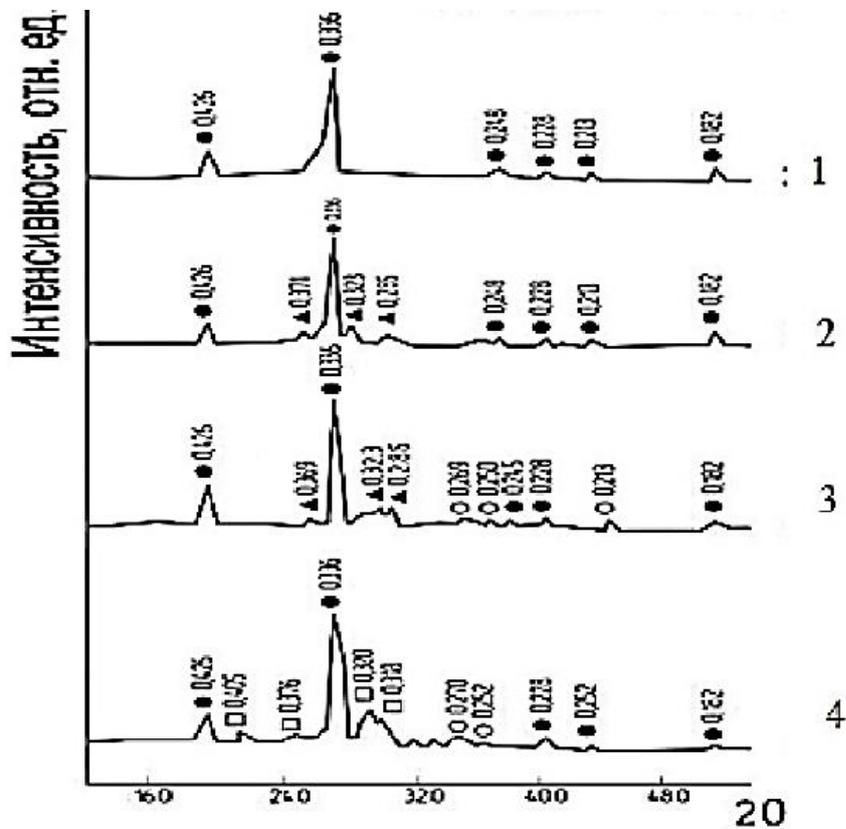
Наибольшую прочность имеет керамический черепок на основе жетмолинской и аргиллитовой глины, содержащих от 3,74 до 5,3% по массе щелочных оксидов при минимальном количестве оксидов кальция и магния. Глина Владимирского месторождения, в отличие от всех остальных глин, практически не содержит примесей, и при температуре обжига 1000 °С имеет невысокую пористость и прочность [135].

Значительное количество CaO (5,9%) в дарагановской глине, характеризующейся низким содержанием Al₂O₃, повышает пористость черепка до 25 % с достаточно низкой прочностью, по сравнению с другим исследуемым глинистым сырьем.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) подтвердили зависимость фазового состава и свойств от химико-минералогического состава сырья (рисунок 5).

Фазовый состав образцов на основе всех глин содержит β-кварц с межплоскостными расстояниями (0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,213 нм). При этом из-за отсутствия во владимировской глине значительного количества оксидов-примесей фазовый состав образца на ее основе содержит только β-кварц.

Кристаллические фазы в остальных обожженных глинах представлены группами алюмосиликатов, которые находятся в глинистом сырье в качестве примесей (жетмолинская глина-микроклин (0,371, 0,323, 0,285 нм) или вновь образовавшимися – анортит (0,405, 0,376, 0,320, 0,318 нм), формированию которого способствует наличие значительного количества СаО (дарагановская).



1 – ВКС-2; 2- Жетмолинская; 3- Замчаловская;

4- Дарагановская.

● - β-кварц; ▲ - микроклин; ○ - гематит; □ - анортит

Рисунок 5 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма образцов на основе исследуемых глин

Результаты исследований показывают, что наличие карбоната кальция в самой глине способствует повышению пористости материала и снижению его прочности. В низкокарбонатных глинах прочность обеспечивается наличием оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , щелочных металлов, которые способствуют образованию новых кристаллических фаз и жидкой фазы.

На основании полученных данных значительный интерес представляет величина пористости, максимальное значение которой соответствует образцам на основе дарагановской глины.

Поэтому для управления процессами формирования структуры пористой керамики необходимо установить влияние перечисленных оксидов, которые находятся в глинах в виде примесей. Для этого выбраны глина владимировская ВКС (В), фазовый состав черепка которой содержит только кварц, и аргиллитовая глина (А) с высоким содержанием оксидов алюминия и железа, в которой после обжига наряду с кварцем присутствуют алюмосиликаты и гематит. Обе глины являются низкокарбонатными.

Для повышения пористости вводили ВКО Новочеркасской ГРЭС. Послеобжиговые свойства керамического черепка, полученного с применением данных материалов, при температуре обжига 1000 °С приведены в таблице 13. Методика проведения исследований приведена ранее [135].

Таблица 13 - Свойства керамических образцов на основе глин с различным содержанием ВКО

№ состава	Содержание материала, % по массе		Показатели свойств			
	глина	ВКО	Огневая усадка, %	Водопоглощение, %	Плотность кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа
А ₁	95,0	5,0	1,3	10,0	2000	33,0
А ₂	90,0	10,0	1,0	13,0	1900	29,0
А ₃	85,0	15,0	0,85	16,2	1830	25,0
А ₄	80,0	20,0	0,60	19,4	1750	23,0
А ₅	75,0	25,0	0,5	22,0	1680	21,0
В ₁	95,0	5,0	1,1	12,9	1900	24,0
В ₂	90,0	10,0	1,0	14,2	1860	24,0
В ₃	85,0	15,0	0,8	17,8	1780	22,6
В ₄	80,0	20,0	0,7	19,3	1700	18,0
В ₅	75,0	25,0	0,3	21,3	1640	15,6

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что при увеличении в керамической массе на основе исследуемых глин содержания ВКО прочностные свойства, плотность и огневая усадка образцов снижаются, пористость повышается. Повышение пористости связано с термическим разложением CaCO_3 (в данных исследованиях мы будем называть термической поризацией).

Следует отметить, что прочностные свойства образцов даже при содержании 25% ВКО достаточно высокие, а плотность и пористость не соответствует требованиям, предъявляемым к низкоплотной керамике, пористость которой должна быть более 30 %.

Как установлено ранее [28], другим способом повышения пористости керамики, содержащей значительное количество карбоната кальция, является химическая поризация на стадии подготовки массы за счет выделения CO_2 по следующей реакции.



Количество вводимой 2% H_2SO_4 , установленной экспериментальным путем, составило 10%. Для регулирования процесса упрочнения полуфабриката вводили 5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Керамические массы готовили путем смешивания компонентов с влажностью массы от 28 до 30% с учетом ввода серной кислоты и количества ВКО. Результаты исследований свойств образцов, полученных способами химической и термической поризации (в данных исследованиях мы будем называть комплексной поризацией), обожженных при температуре 1000°C , приведены в таблице 14. Анализируя полученные результаты, следует отметить, что в результате комплексной поризации в образцах на основе обеих глин снижается плотность и прочность, увеличивается водопоглощение и пористость. Однако, уже при содержании в образцах на основе владимировской глины 15% по масс. и более ВКО прочностные свойства не удовлетворяют требованиям для получения керамического кирпича, а на основе аргиллитоподобной глины прочность даже при максимальном содержании ВКО составляет не менее 15МПа.

При этом пористость материала более 30%, а плотность менее 1400 кг/м³, что позволяет отнести ее к эффективной.

Таблица 14 - Свойства керамических образцов на основе глин с различным содержанием ВКО и комплексной поризацией

№ состава	Содержание материала, % по массе		Показатели послеобжиговых свойств			
	глина	ВКО	Водопоглощение, %	Пористость, %	Плотность кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа
A ₁ *	95,0	5,0	14,0	21,0	1900	26,1
A ₂ *	90,0	10,0	16,8	23,4	1850	24,2
A ₃ *	85,0	15,0	19,9	27,8	1750	21,3
A ₄ *	80,0	20,0	24,5	33,6	1480	18,1
A ₅ *	75,0	25,0	28,3	40,1	1390	15,0
B ₁ *	95,0	5,0	19,2	26,5	1360	11,6
B ₂ *	90,0	10,0	29,5	37,2	1150	9,2
B ₃ *	85,0	15,0	44,1	52,7	950	5,4
B ₄ *	80,0	20,0	61,00	69,00	720	0,5
B ₅ *	75,0	25,0	-	-	-	-

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о возможности применения аргиллитовой глины Замчаловского месторождения для получения пористой керамики при использовании в качестве поризующего компонента высококальциевых отходов Новочеркасской ГРЭС. Значительный запас по прочности спекшегося материала на основе аргиллитоподобной глины позволяет использовать от 25% и более ВКО, что обеспечивает возможность получения пористого композита, полностью состоящего из низкокачественного глинистого сырья и техногенных отходов с соответствующей корректировкой технологических параметров.

3.3.2 Изучение влияния химико-минералогического состава глинистого сырья в высококальциевых массах на формирование фазового состава пористого композита

Для установления влияния природы глинистого сырья на формирование структуры и свойств пористой высококальциевой керамики были проведены физико-химические исследования с использованием РФА.

Рентгенограммы керамического черепка на основе аргиллитовой глины, и при вводе 20% ВКО, обожженного при температуре 1000°C, приведены на рисунке 6, 7.

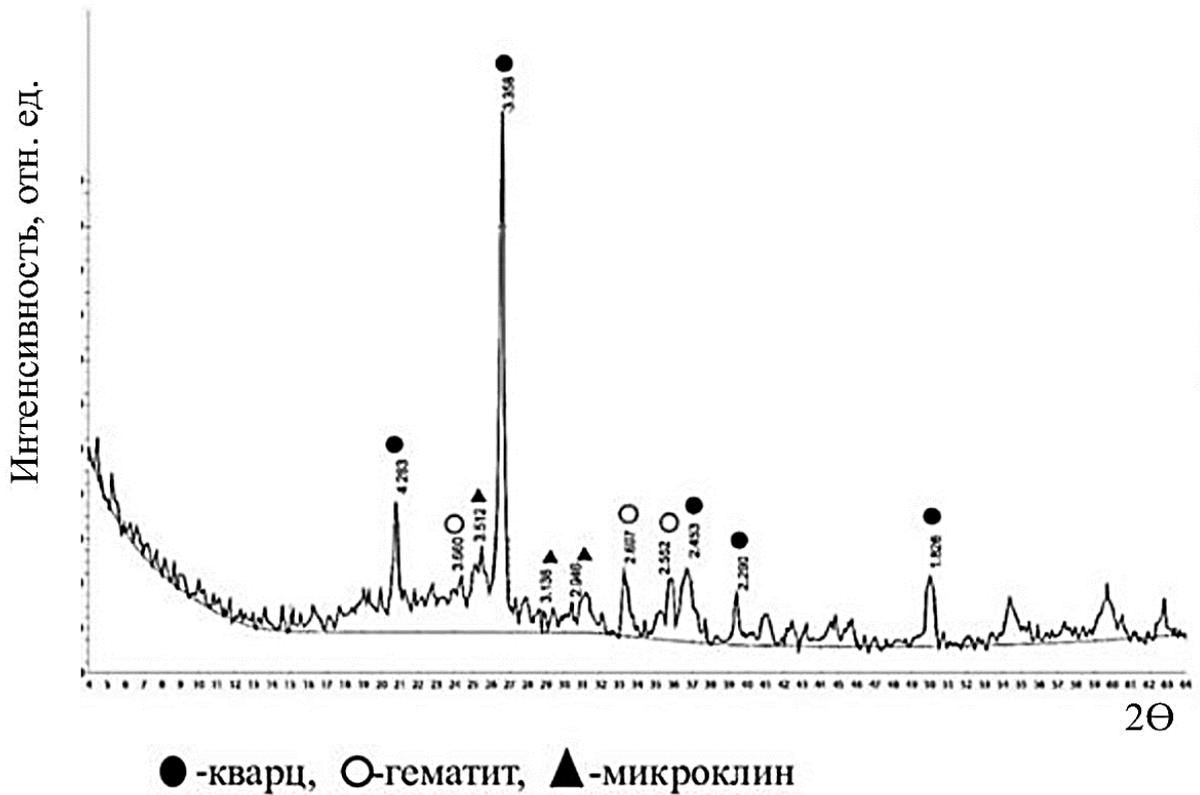


Рисунок 6- Порошковая рентгеновская дифрактограмма керамического черепка на основе аргиллитовой глины

Как видно из приведенных рисунков, фазовый состав керамического черепка на основе чистой аргиллитоподобной глины и глины с ВКО существенно отличается.

Следует отметить наличие в обоих образцах β -кварца с межплоскостными расстояниями (0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,213 нм). В образце на основе глины присутствуют натрий-калиевые полевые шпаты (0,371, 0,323, 0,285 нм), преимущественно в виде низкотемпературной формы микроклина ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), которые находятся в природном сырье в качестве примесей.

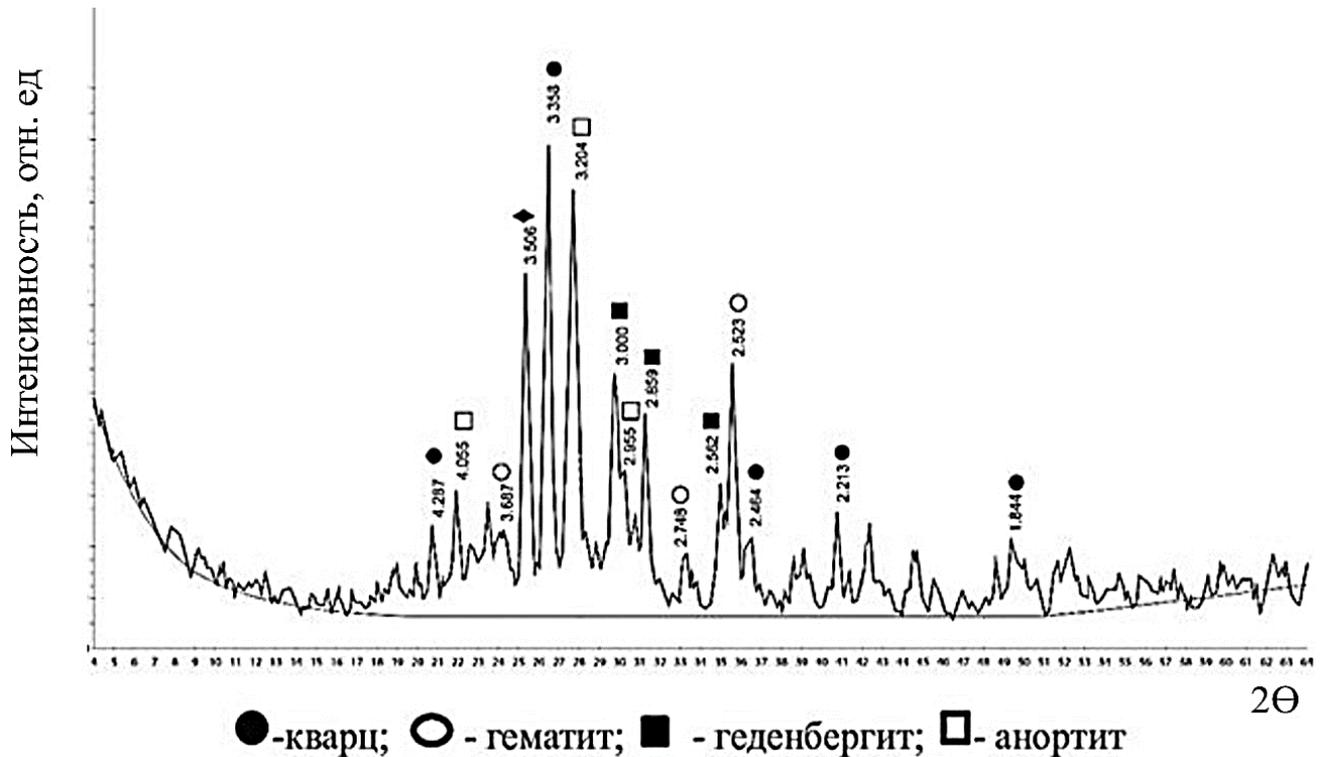


Рисунок 7 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма керамического черепка на основе аргиллитовой глины и ВКО (состав А₄)

Особый интерес представляют новые кальцийсодержащие фазы, образовавшиеся за счет ввода в аргиллитовую глину 20% ВКО.

В первую очередь это фаза анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (d : 0,404; 0,362; 0,339; 0,295 нм). Она образуется при обжиге в глинах, в составе которых присутствуют значительные количества карбоната кальция (рисунок 6, дарагановская глина).

Другая фаза представлена твердым раствором между геденбергитом и диопсидом состава $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ с межплоскостными расстояниями d : 0,299; 0,294; 0,257; 0,253 нм, которая по данным справочных пособий [116, 117], устойчива при температуре ниже 1000°C , имеет значительную плотность 3540 кг/м^3 .

Образование этой фазы в глинах с низким содержанием щелочных оксидов, как установлено в работах [61, 136], происходит вследствие действия минерализующей добавки, обеспечивающей более раннюю декарбонизацию в высококальцивых массах уже при температуре 780°C , образование CaO и дальнейшую кристаллизацию железосодержащего твердого раствора (ЖТР)

сложного состава. Такая структура способствует увеличению механической прочности черепка и огневой усадки.

В данных исследованиях интенсивности образования новых кристаллических фаз способствуют натрий - калий содержащие полевые шпаты, которые находятся в аргиллитовой глине и обеспечивают содержание более 5% щелочных оксидов. Данный фазовый состав совместно с алюмосиликатным расплавом обеспечивает прочность эффективной керамики. При вводе ВКО во владимировскую глину фазовый состав черепка изменяется только за счет образования анортита (рисунок 8).

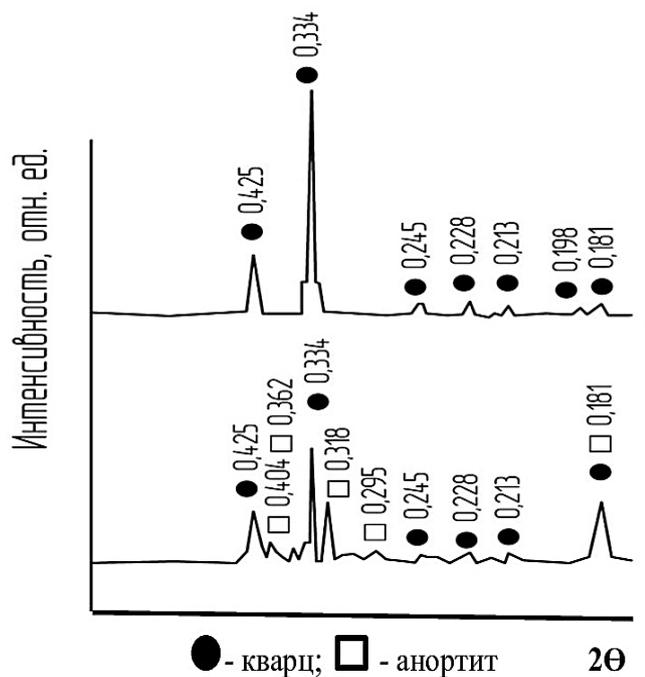


Рисунок 8 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма образцов на основе глины ВКС-2: 1-чистая глина; 2- состав В₄

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что для получения высокопрочной пористой керамики эффективным является использование глинистого сырья, содержащего минералы примеси в виде оксидов железа, щелочных металлов, оксида кальция, которые способствуют образованию новых кристаллических фаз, упрочняющих структуру керамического композита.

3.4 Исследование влияния пыли электрофильтров цементного производства на структуру и свойства керамического черепка на основе глин различного химико-минералогического состава

3.4.1 Влияние технологических и температурных факторов на свойства керамических композитов с использованием пыли электрофильтров цементного производства

В формировании структуры низкотемпературной керамики, особенно содержащей значительное количество карбоната кальция, большую роль играют минерализующие добавки, которые, как установлено ранее [90, 136], способствуют декарбонизации CaCO_3 при более низких температурах 810...830 °С, образованию промежуточных соединений с минерализующими добавками в виде двойных солей. Это интенсифицируют процессы кристаллизации кальцийсодержащих фаз – анортита, мелилита и геденбергита и обеспечивает повышение физико-технических свойств.

Однако роль таких добавок в высококальциевых массах неоднозначна. Так, как выявлено результатами данных исследований, наличие щелочных компонентов и оксида железа в исходном сырье, в частности, в аргиллитовых глинах, способствует более активной кристаллизации и упрочнению черепка, что особенно актуально для пористой керамики.

Поэтому для изучения возможности использования другого техногенного сырья, которое одновременно содержит поризующие (карбонатсодержащие) и щелочные компоненты, интенсифицирующие спекание керамики, использовали пыль электрофильтров при производстве цемента.

Пыль электрофильтров цементного производства (ПЭЦП или цементная пыль) (химический и минералогический состав представлен в таблице 11) образуется в технологическом процессе производства цемента. Поэтому в ее состав входят как сырьевые компоненты шихты (известняк), так и продукты ее термической переработки (сульфаты калия, натрия, магния). Содержание значительного количества карбонатного компонента (CaO : 25-30%) и щелочных оксидов ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$: 20-25%) в цементной пыли является положительным

фактором, который может оказать влияние на протекание процессов поризации и спекания при производстве строительной керамики.

Для изучения влияния цементной пыли на формирование структуры керамического черепка на основе глин различного химико-минералогического состава подготовку массы осуществляли пластическим способом формования, описанным в разделе методики исследований. Сушку отформованных образцов проводили в течение 24 часов на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при температуре 110 °С до постоянного веса. Результаты определения воздушной усадки представлены на рисунке 9.

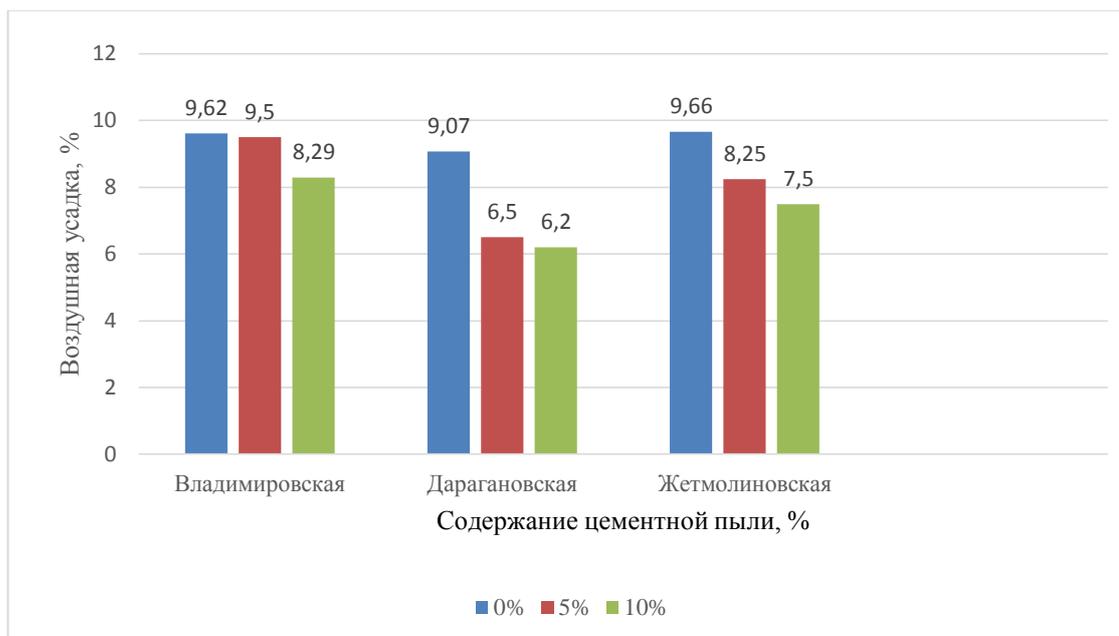


Рисунок 9– Зависимость воздушной усадки образцов на основе глин различного химического состава от содержания цементной пыли

Как видно из данных, приведенных на рисунке 9, воздушная усадка образцов на основе чистых глин находится в пределах 9%, что зависит от содержания и вида глинистого минерала в глинистом сырье. При вводе цементной пыли наблюдается снижение воздушной усадки, что свидетельствует о ее роли в керамической массе до обжига в качестве отошающей добавки.

Для установления влияния цементной пыли на спекание керамической массы и свойства керамического черепка в зависимости от используемого глинистого сырья и температуры обжига (950, 1000 и 1050°С) определяли

основные послеобжиговые свойства керамических образцов: пористость, плотность и механическую прочность на сжатие. Результаты исследования представлены в таблице 15.

Таблица 15–Пористость и плотность керамических образцов в зависимости от содержания цементной пыли при разных температурах обжига

Месторождение глины	Содержание цементной пыли, % по масс.	Кажущаяся пористость, %	Плотность, кг/м ³
Температура обжига 950 °С			
Владимировское	0	29,2	1900
	5	28,9	1800
	10	36,4	1600
Дарагановское	0	29,5	1950
	5	40,6	1600
	10	43,4	1500
Жетмолинское	0	33,5	1830
	5	39,6	1700
	10	44,6	1600
Температура обжига 1000 °С			
Владимировское	0	30,4	2000
	5	30,7	1900
	10	37,9	1800
Дарагановское	0	36,2	1900
	5	43,3	1800
	10	46,2	1700
Жетмолинское	0	36,3	2000
	5	40,8	1900
	10	44,7	1800
Температура обжига 1050 °С			
Владимировское	0	20,1	2100
	5	21,0	1900
	10	37,8	1700
Дарагановское	0	31,3	1900
	5	27,8	1800
	10	30,1	1700
Жетмолинское	0	21,3	2200
	5	25,7	2000
	10	31,9	2000

При увеличении содержания цементной пыли плотность образцов снижается по сравнению с образцами из чистой глины при всех температурах обжига. Такое изменение плотности связано с наличием в цементной пыли остатков известняка, который при температурах 950...1050°C разлагается с выделением CO_2 , что и снижает плотность керамического материала. Однако следует отметить более высокую плотность образцов на основе жетмолинской глины. Изучение влияния ПЭЦП на прочностные свойства в зависимости от химико-минералогического состава глинистого сырья проводили с использованием ортогонального двухфакторного плана эксперимента (таблица 8). Результаты исследований прочностных свойств образцов на основе владимировской, дарагановской и жетмолинской глин, содержащих от 5 до 10 % цементной пыли, обожженных при температурах 950, 1000, 1050°C приведены в таблице 16.

Таблица 16 Исходные данные для получения зависимости предела прочности на сжатие от двух факторов X_1 и X_2

№ состава	Натуральные показатели		Y (предел прочности на сжатие, МПа) для глин		
	X_1 (% по массе)	X_2 (° C)	Владимировская (1)	Дарагановская (2)	Жетмолинская (3)
1	0	950	22,0	19,5	24,8
2	10	950	18,2	16,0	20,0
3	0	1050	30,5	24,5	36,4
4	0	1050	20,0	26,0	28,5
5	10	1000	21,6	18,0	28,0
6	0	1000	25,0	21,0	30,0
7	5	1050	22,0	22,6	29,0
8	5	950	21,0	16,2	23,0
9	5	1000	22,4	19,6	27,5

Уравнение модели с нормированными факторами, адекватно описывающие зависимость прочности образцов от содержания цементной пыли и температуры обжига для глин различного химико-минералогического состава, приведены ниже.

$$y(x_1, x_2) = 22,2766 - 2,95x_1 + 1,8833x_2 - 1,675x_1x_2 + 1,0833x_1^2 - 0,7167x_2^2. \quad (1)$$

$$y(x_1, x_2) = 18,6134 - 0,8333x_1 + 3,5667x_2 + 1,25x_1x_2 + 1,3667x_1^2 + 1,2667x_2^2. \quad (2)$$

$$y(x_1, x_2) = 27,5337 - 2,45x_1 + 4,35x_2 - 0,775x_1x_2 + 1,45x_1^2 - 1,55x_2^2 \quad (3)$$

График поверхности для модели зависимости на основе владимировской глины приведен на рисунке 10.

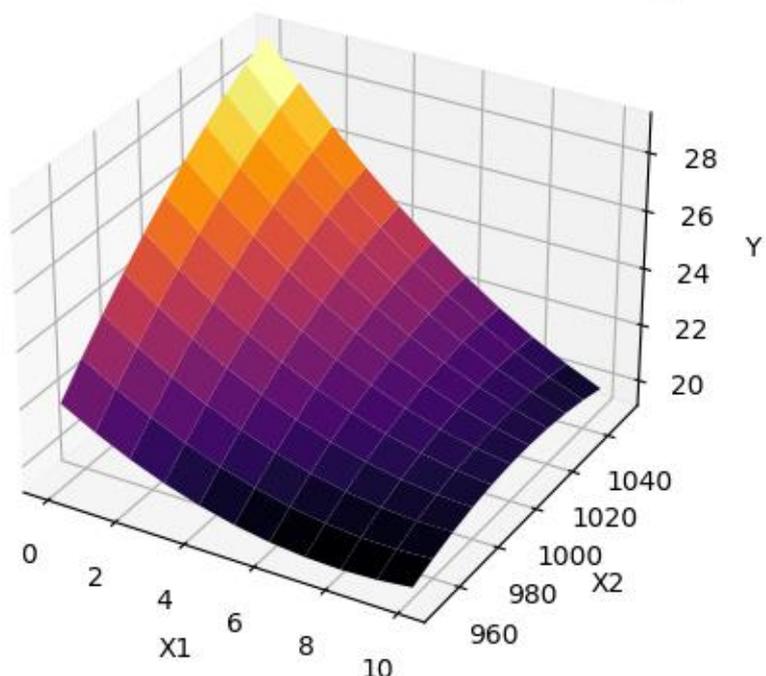


Рисунок 10– Зависимость прочностных свойств образцов на основе владимировской глины от содержания ПЭЦП и температуры обжига

Как видно из рисунка 10, прочностные и теплоизоляционные свойства наблюдаются в области температур от 1020 до 1050 °С при содержании цементной пыли не более 6 %. При этом оптимальным можно считать содержание цементной пыли в количестве 4 % при температуре обжига 1010°С, при которой прочность на сжатие составляет более 20 МПа.

Области формирования структуры с полифункциональными свойствами на основе дарагановской глины (рисунок 11) соответствуют содержанию цементной пыли от 5 до 10 % при температуре обжига от 1030 до 1050 °С. Причем механическая прочность согласно результатам экспериментальных данных соответствует значениям не более 18 МПа.

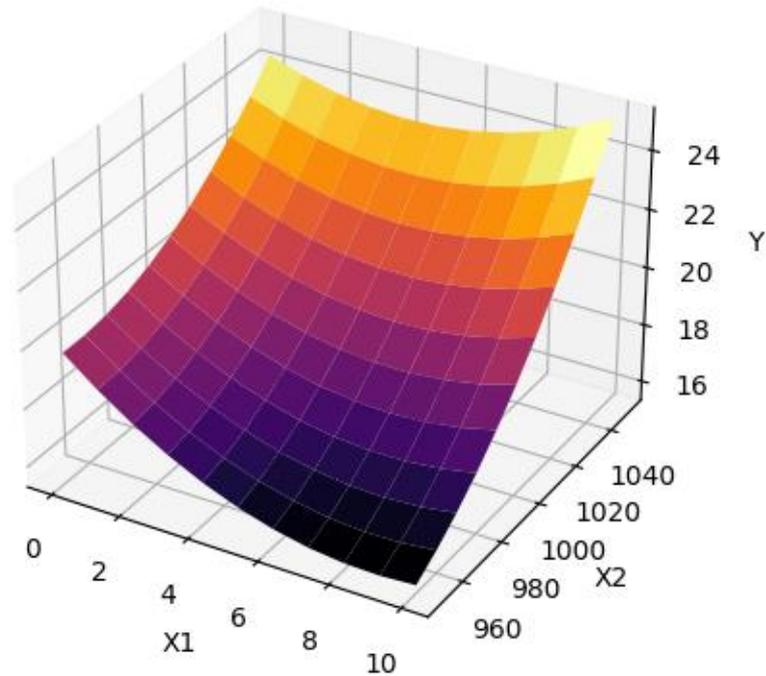


Рисунок 11- Зависимость прочностных свойств образцов на основе дарагановской глины от содержания ПЭЦП и температуры обжига

Совершенно другая картина наблюдается при вводе ПЭЦП в глину Жетмолинского месторождения. Как видно из рисунка 12, механическая прочность, соответствующая значениям более 15 МПа находится в пределах содержания цементной пыли от 4 до 8 % при температурах обжига от 950-1050°C.

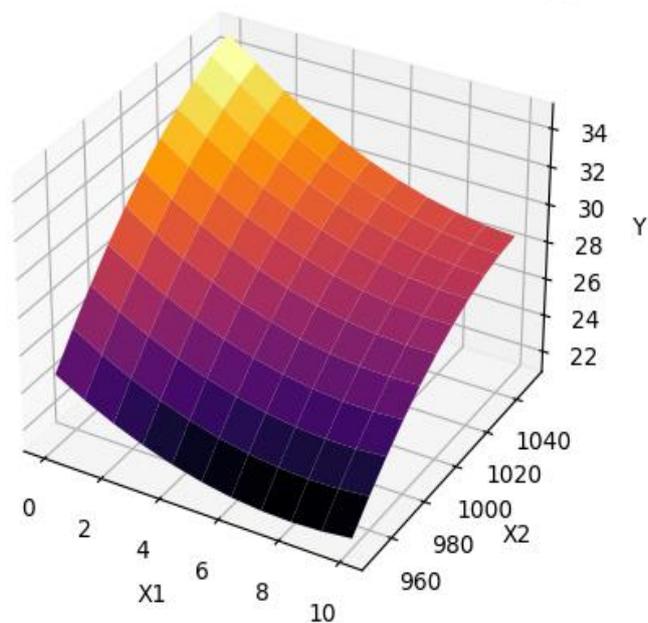


Рисунок 12- Зависимость прочностных свойств образцов на основе жетмолинской глины от содержания ПЭЦП и температуры обжига

Эти данные свидетельствуют о том, что необходимые прочностные свойства обеспечиваются уже при температуре 950°C и при повышении температуры наблюдается их повышение.

Таким образом, следует заключить, что процессы спекания, происходящие при применении цементной пыли, зависят от наличия в глинистом сырье щелочных компонентов. Поэтому при содержании в глине Владимировского месторождения 3,48% R₂O повышение прочности образцов с цементной пылью происходит при температуре выше 1020 °С.

В глине Дарагановского месторождения наличие 4,8% R₂O практически при этих же температурах обеспечивают наибольшую механическую прочность. Полученные результаты свидетельствуют о формировании различных структур при использовании глинистого сырья разных месторождений.

Спекание керамической массы на основе жетмолинской глины начинается уже при 950°C и прочностные свойства увеличиваются в температурном интервале более 150°C.

Следует отметить, что оптимальное содержание цементной пыли соответствует значениям от 4 до 6%, при котором исследуемые образцы можно отнести к условно-эффективным (с плотностью выше 1,4 г/см³).

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о возможности получения пористых композитов с высокой прочностью при вводе цементной пыли и показывают влияние на эти свойства химико-минералогического состава глинистого сырья, количества техногенного материала и температуры обжига.

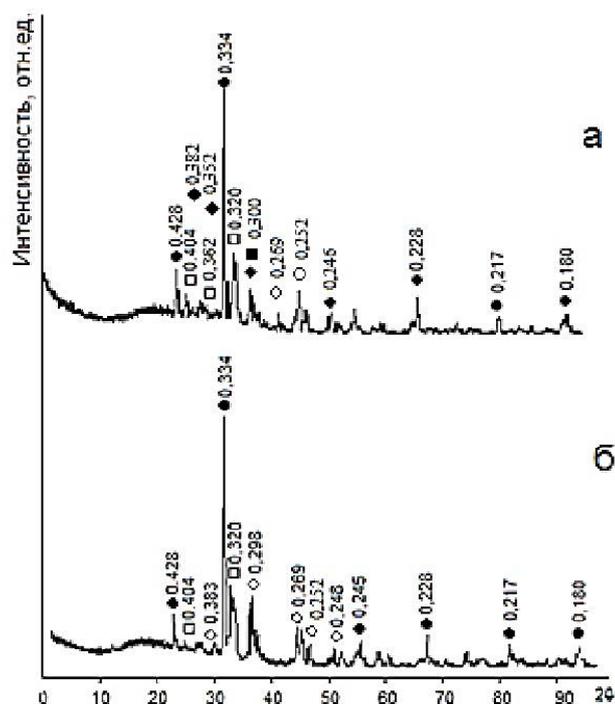
3.4.2 Физико-химические процессы формирования фазового состава и структуры керамического кирпича при использовании цементной пыли

В результате проведенных исследований установлено, что ввод в состав глинистого сырья цементной пыли оказывает различное воздействие на их спекание в зависимости от химико-минералогического состава глин.

Ввод цементной пыли в глину Дарагановского месторождения, обеспечивает наибольшую прочность более 18 МПа при температурах 1030...1050°C.

Для изучения роли цементной пыли и температуры обжига на фазовый состав керамического черепка проводили рентгенофазовые исследования этих образцов и сравнивали с фазовым составом образца на основе чистой глины.

Фазовый состав образцов, обожженных при температуре 1000°C с содержанием цементной пыли равной 5% (рис.13, а), и на основе чистой дарагановской глины (рис.13, б) установлен с помощью РФА.



● - кварц; ○ - гематит; □ - анортит; ◆ - параволластонит

Рисунок 13 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма образцов на основе дарагановской глины (б) и дарагановской глины и цементной пыли 5% (а)

Результаты рентгенофазовых исследований позволили установить отличие формирующегося фазового состава черепка на основе чистой дарагановской глины и глины с 5% цементной пыли. Фазовый состав черепка состава на основе чистой дарагановской глины содержит β-кварц с дифракционными максимумами (0,428; 0,334; 0,245; 0,228 нм), нефелин (0,383; 0,300; 0,256 нм), анортит (0,407; 0,361; 0,320 нм), гематит (0,269; 0,252 нм).

Следует отметить наличие в формирующихся структурах области гало, что свидетельствует о присутствии в них стеклофазы. В структуре черепка с 5%

цементной пыли появляется параволластонит α -CaO·SiO₂ (0,382; 0,352; 0,298; 0,246 нм), образование которого интенсифицируется наличием расплава, что и зафиксировано областью гало. В результате прочностные свойства керамического композита повышаются.

Для изучения влияния температуры обжига на формирование структуры проводили рентгенофазовый анализ образцов на основе глины Дарагановского месторождения с добавлением 10% ПЭЦП, обожженных при температуре 1000 и 1050°С, результаты которого представлены на рисунке 14.

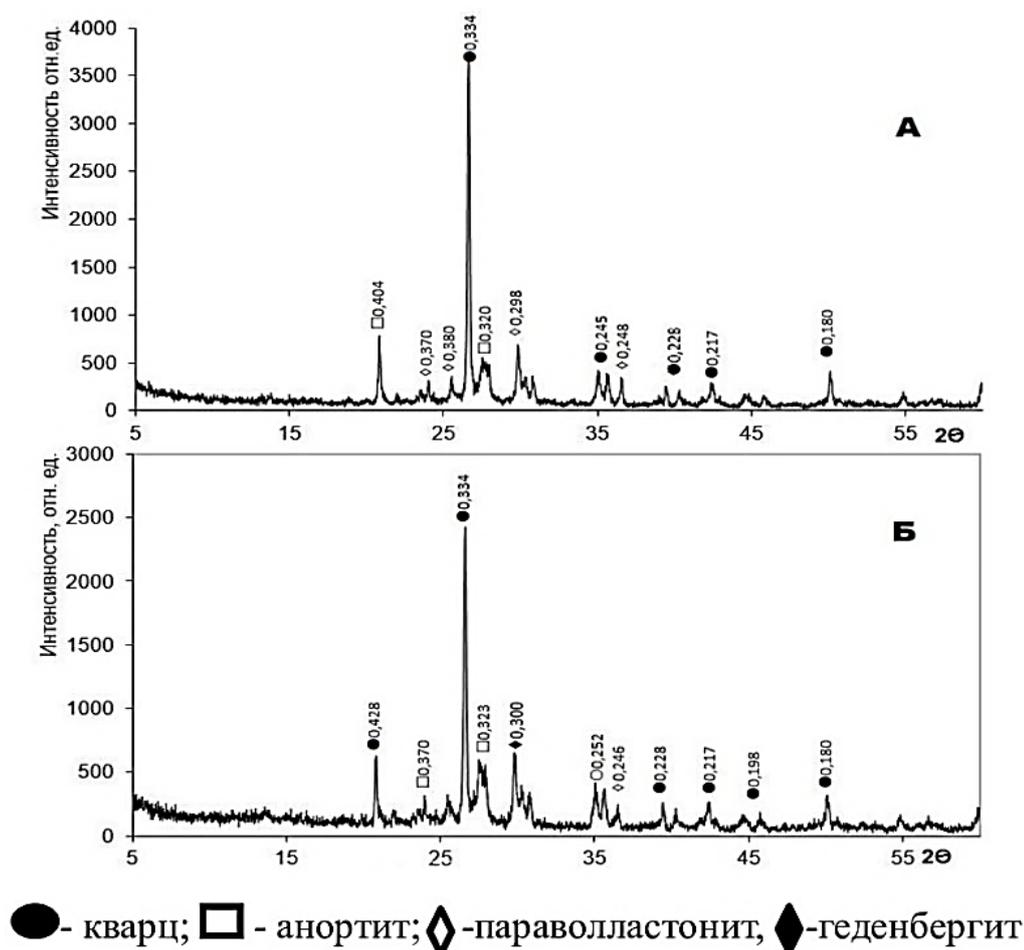


Рисунок 14 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма образцов на основе глины Дарагановского месторождения, обожженных при температуре 1000(А) и 1050(Б)°С с добавлением 10% цементной пыли

Как видно из рисунка 14, при повышении содержания ПЭЦП до 10% и увеличении температуры обжига до 1050°С пики, соответствующие гематиту исчезают и появляются дифракционные максимумы, которые свидетельствуют о наличии фазы геденбергита с межплоскостными расстояниями 0,300; 0,294; 0,257;

0,253 нм, что также обеспечивает повышение прочностных свойств керамического изделия.

Рентгенофазовые исследования керамических образцов на основе глины Владимирского месторождения с вводом ПЭЦП в количестве 5%, что согласно данным приведенным на рисунке 10, является оптимальным для данного сырья, обожженных при температуре 1050°C, представлены на рисунке 15.

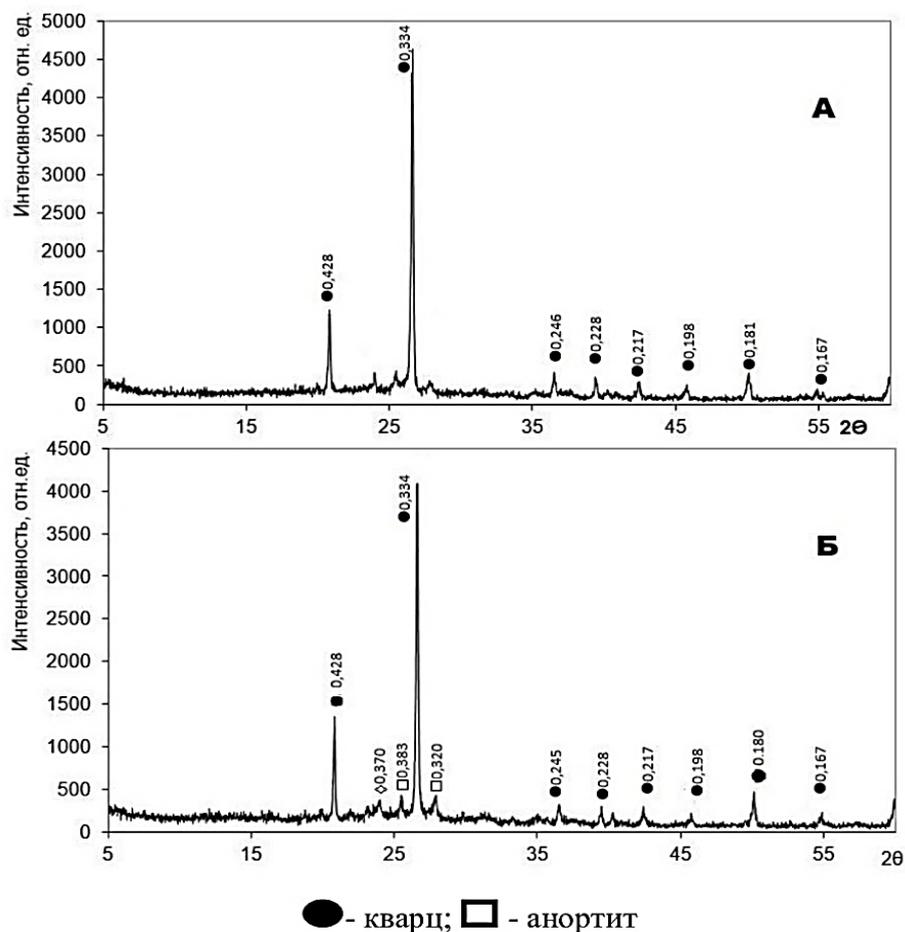


Рисунок 15 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма образцов на основе глины Владимирского месторождения, обожженных при температуре 1050°C с добавлением 5%(А) и 10%(Б) цементной пыли

Результаты РФА, представленные на рисунке 16, показывают, что ввод в состав масс до 5% цементной пыли (состав В1₂) способствует появлению дифракционных пиков, которые еще не диагностируются, а содержание 10% цементной пыли обуславливает увеличение их количества из-за образования новой кристаллической фазы, представленной анортитом $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Другие фазы не образуются из-за отсутствия оксидов-примесей, которые бы способствовали их формированию.

3.5 Выводы

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили сделать следующие выводы:

1. Для получения пористой керамики при использовании высококальциевого карбонатного отхода топливной энергетики эффективным является образование пор в процессе термического разложения карбоната кальция в результате комплексной поризации на стадии подготовки массы и при взаимодействии с H_2SO_4 и при обжиге.

2. При увеличении содержания ВКО до 25% по масс. при температуре обжига 1000 °С прочностные свойства образцов на основе глинистого сырья с низким содержанием примесей резко снижаются ввиду образования небольшого количества новых кристаллических фаз в отличие от глинистого сырья с высоким содержанием примесей.

3. При использовании глинистого сырья различного химико-минералогического состава получение стеновой керамики полифункционального назначения зависит от содержания карбоната кальция для формирования пористой структуры и наличия минералов примесей, в том числе щелочных и оксидов железа, которые интенсифицируют образование новых кальцийалюможелезосодержащих кристаллических фаз, повышающих прочность низкоплотного обжигового композита.

4. Установлена возможность применения пыли электрофильтров цементного производства, содержание в которой значительного количества карбонатного компонента (CaO : 25-30%) и щелочных оксидов (K_2O+Na_2O : 20-25%), оказывает положительное влияние на протекание процессов поризации и спекания при производстве строительной керамики.

5. С использованием ортогонального двухфакторного плана эксперимента установлены области формирования структуры керамики с

полифункциональными свойствами в зависимости от содержания цементной пыли при температурах обжига от 950 до 1050 °С в глинах различного химико-минералогического состава.

4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АРМИРУЮЩИХ ДОБАВОК В ГЛИНАХ И АРГИЛЛИТАХ

4.1 Исследование влияния отходов стекловолокна на структуру и свойства керамического кирпича на основе глин различного химико-минералогического состава

4.1.1 Характеристика и выбор стекловолокна для упрочнения керамического композита

Основной задачей, поставленной в данной работе, является разработка технологии, обеспечивающей получение керамического материала полифункционального назначения.

Анализ литературных источников показал, что в производстве строительных безобжиговых материалов эффективным является применение стекловолокон (СВ). Для получения армированной стекловолокном керамики необходимы совершенно другие подходы, особенно для синтеза пористой структуры, так как стекловолокно не должно расплавляться, и в то же самое время, связывать композит для повышения его прочности.

Природа волокнистых материалов зависит от огнеупорности используемого сырья. Так, стекловолокно получают из легкоплавкого минерального и стеклянного сырья или отходов производства, высокоогнеупорное - из каолинов и чистых оксидов [76]. Свойства СВ приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Физико-механические свойства СВ

Показатель	Волокна		
	Базальтовые	Стекланные	Каолиновые
Плотность, кг/м ³	2600	2500	2700
Теплопроводность, Вт/(м*°С)	0,034	0,046	0,040
Прочность, МПа	1200	800	1400
Гигроскопичность, %	< 1	До 30	1

Поэтому осуществляли выбор стекловолокна по следующим показателям - не расплавляющегося и обеспечивающего в формировании структуры пористой керамики только армирующее действие, повышающее прочность материала.

Для изучения были выбраны рубленые нити стеклофиброволокна (рисунок 16) длиной 6 (1) и 12 (2) мм, базальтового волокна (БВ) – 4,5 (3), 6,4 (4) и 12,7 (5) мм и кремнеземистого волокна- 6 (7) и 12 (6) мм (в скобках указаны номера стекловолокна из различного сырья).



Рисунок 16-Виды стекловолокна

Стекловолокна подвергали нагреву при температурах от 500 до 1100°C с интервалом в 100 °C (рисунок 17). На основании полученных результатов выбрано базальтовое СВ марок БС13-6.4(1/4") р-КВ-12 и БС17-12.7(1/2") р-КВ-42, отличающихся длиной [76, 136, 137].

Базальтовая фибра представляет собой короткие нити нарезанного на заданные отрезки базальтового волокна, используемые для армирования. Производятся из базальтовых пород магматического происхождения, что определяет до 70% свойств и обуславливает высокую химическую и термическую стойкость [15]. Выбор БВ обусловлен его свойствами: при температуре 1000 °C и выше сохраняет свои свойства практически до температуры плавления, характеризуется плотностью 2,7...2,8 г/см³, модулем упругости до 7000 МПа,

прочностью при растяжении около 1700 МПа, удлинением при разрыве до 4,5 мм.



Рисунок 17 -Термообработка стекловолокон при температурах:

а - 700 °С, б - 800 °С, в - 900 °С, г - 1000 °С, д - 1100 °С.

Прочность волокон значительно выше прочности керамики в связи с их высокой плотностью и практически бездефектным строением кристаллов. Нитевидные кристаллы способны сохранять свои упругие свойства практически до температуры плавления и восстанавливать форму после температурных деформаций, что может обеспечить армирующее действие в структуре пористой керамики и увеличить ее прочностные свойства.

4.1.2 Установление оптимального содержания стекловолокна в глинах в зависимости от технологических и прочностных свойств керамики

Для установления оптимального содержания стекловолокна были проведены исследования свойств керамики на основе глины Владимирского, Дарагановского и Жетмолинского месторождений, содержащих в своем составе от 5 до 10% стекловолокна и обожжённые при температурах 950...1050 °С .

Отформованные пластическим способом керамические образцы с добавлением стекловолокна высушивали на воздухе в течение суток и в сушильном шкафу до постоянного веса.

Следует отметить значительное ухудшение формовочных свойств массы при содержании стекловолокна в количестве 10%.

Результаты определения воздушной усадки представлены на рисунке 18 и показывают, что с увеличением содержания стекловолокна воздушная усадка уменьшается.

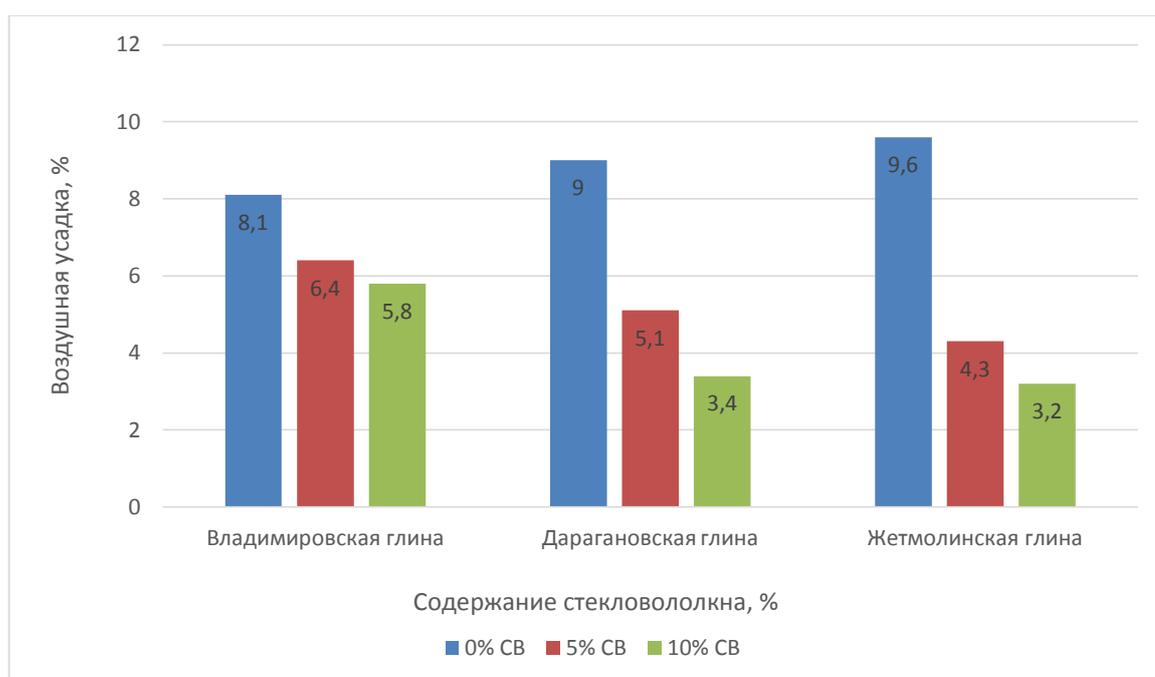


Рисунок 18- Влияние СВ на усадочные свойства при сушке

Высушенные до конечной массы образцы помещали в камерную печь и обжигали при температурах 950, 1000 и 1050 °С.

Исследования по определению послеобжиговых эксплуатационных свойств проводили согласно методике, приведенной в разделе 2. Результаты исследований приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Пористость и плотность образцов на основе глин различного месторождения и отходов стекловолокна

Месторождение глины	Содержание стекловолокна, % по масс.	Свойства образцов при температурах обжига, °С					
		950		1000		1050	
		Пористость, %	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Плотность, кг/м ³
Владимировское	-	29,2	1800	30,4	2000	20,1	2100
	5,0	30,1	1700	30,9	2000	22,1	1900
	10,0	36,5	1600	33,9	1900	28,9	1800
Дарагановское	-	29,5	1950	36,2	1900	31,3	1900
	5,0	41,2	1500	25,5	2200	38,2	1700
	10,0	43,4	1500	23,0	2500	27,5	1800
Жетмолинское	-	33,5	1830	36,3	2000	21,3	2200
	5,0	38,3	1700	36,9	1900	39,7	1600
	10,0	41,1	1600	41,6	1900	40,9	1600

Как видно из данных таблицы 18, увеличение содержания отходов стекловолокна в массе на основе владимировской и жетмолинской глин способствует увеличению кажущейся пористости и снижению плотности керамических образцов. Это связано с тем, что не происходит достаточного уплотнения материала, так как нерасплавленные при этой температуре стекловолокна, с одной стороны, создают микропоры на границе керамический материал - БВ, а с другой, могут оказывать упрочняющее действие за счет стягивающего эффекта.

Однако в образцах на основе дарагановской глины в связи с начинающимся пережогом при этих температурах, увеличивается плотность и снижается пористость, что свидетельствует об интенсивном образовании расплава за счет взаимодействия глины с высоким содержанием примесей и БВ и использование таких глин совместно с стекловолокном нецелесообразно.

При производстве керамического кирпича одним из основных условий получения его высокой марки, является высокие значения прочности его на сжатие. Исследования прочностных свойств керамики на основе глин Владимировского и Жетмолинского месторождений, содержащих в своем составе

от 5 до 10% стекловолокна и обожжённые при температурах 950...1050 °С исследовали с применением двухфакторного эксперимента были обработаны в программе Statistica. Построенные математические модели представлены на рисунках 19, 20 [76, 137].

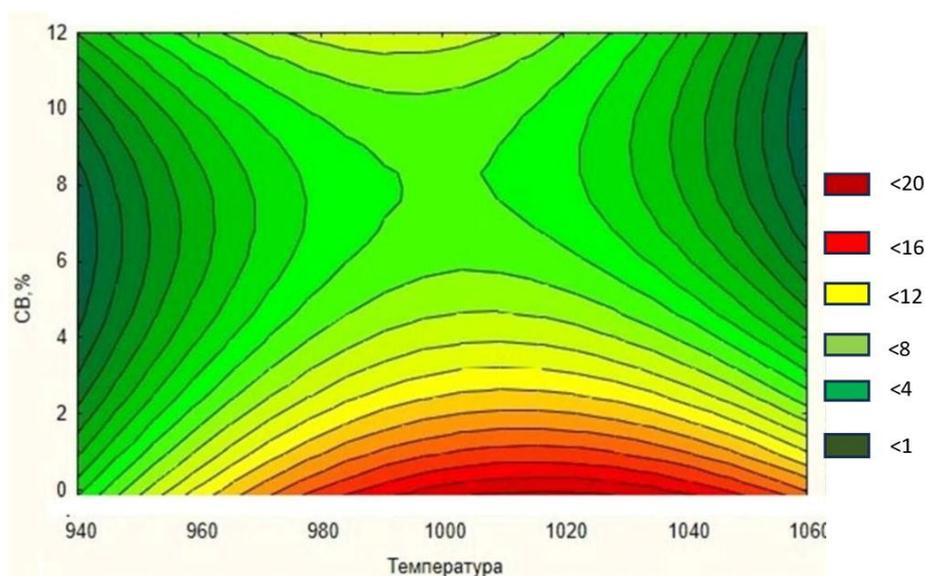


Рисунок 19 – Зависимость прочностных характеристик от содержания стекловолокна и температуры обжига керамических образцов на основе глины Владимирского месторождения

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что увеличение содержания отходов стекловолокна в образцах на основе глины Владимирского месторождения снижает их прочностные характеристики. Статистические линии показывают, что при содержании отхода стекловолокна более 1% при температурах обжига от 950 до 1050 °С прочность образцов соответствует значениям менее 10 МПа, что не удовлетворяет требованиям ГОСТа для производства керамического кирпича.

Данными исследованиями установлено, что при вводе более 2% стекловолокна получают более пористые, но менее прочные структуры из-за ухудшения формовочных свойств массы и образования трещиноватой структуры. Поэтому одним из дальнейших направлений использования стекловолокна может быть получение эффективной керамики с плотностью менее 1,4 г/см³ и прочностью более 10 МПа.

Прочностные свойства образцов на основе глины Жетмолинского месторождения при содержании СВ до 2% при температурах от 950 до 1050 °С составляют более 10 МПа, что соответствует поставленной задаче исследований.

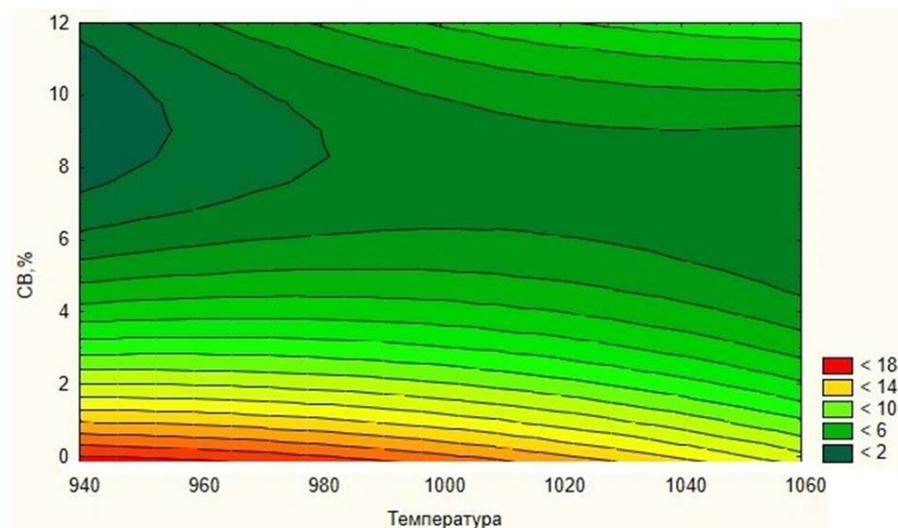


Рисунок 20 – Зависимость прочностных характеристик от содержания стекловолокна и температуры обжига керамических образцов на основе глин Жетмолинского месторождения

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование отходов стекловолокна при вводе в количестве 1 % в формовочную керамическую массу позволяет после обжига сырца при температуре выше 1000 °С получать структуру с плотностью 1600...1800 кг/м³, пористостью более 30% и прочностью 15 МПа. При содержании БВ более 5% структура получается пористой и трещиноватой, что приводит к снижению прочностных характеристик.

4.2 Влияние карбонатных материалов и отходов стекловолокна на формирование структуры черепка на основе владимировской глины

4.2.1 Исследование влияния способов термической и химической поризации на свойства керамического черепка с использованием ВКО

Для получения керамического черепка с высокой пористостью и плотностью, соответствующей группе изделий по теплотехническим характеристикам – условно-эффективным и эффективным (плотность 1,4 и 1,2 г/см³) и высокой прочностью необходимо наряду с глинами использовать материалы и специальные методы, которые обеспечат формирование пористой и прочной структуры.

Основные методы получения пористой керамики, приведенные в аналитическом обзоре, показали, что для получения пористой керамики эффективен термический способ, основанный на разложении карбонатных материалов в процессе обжига [76, 137].

Ранее проведенными исследованиями установлено, что оптимальное содержание карбонатного материала в керамической массе не должно превышать 20...25 % для получения структуры с пористостью более 30 % и прочностью, соответствующей требованиям ГОСТа 530-2012 [36, 37]. Для повышения прочности возможно применение стекловолокна в количестве 1-2%, которое будет армировать структуру пористой керамики.

Поэтому нами разработаны керамические массы на основе глины ВКС-2, в которую вводили ВКО, образующийся на Новочеркасской ГРЭС, и армирующую добавку (сверх 100 % по масс.) в виде базальтового стекловолокна в количестве 1%. Причем использовали стекловолокно различной длины (короткое – 6,4 мм, длинное – 12,7 мм), длина которого может оказать влияние на прочностные свойства образцов. Шихтовые составы масс приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Шихтовый состав масс с добавкой стекловолокна и высококальциевого отхода

Номер состава	Материал	Содержание, %
Состав № 1	Глина ВКС-2	80,0
	Высококальциевый отход	20,0
	Стекловолокно короткое (св. 100 % по масс.)	1,0
Состав № 2	Глина ВКС-2	80,0
	Высококальциевый отход	20,0
	Стекловолокно длинное (св. 100 % по масс.)	1,0

Массы готовили пластическим способом формования. Предварительно измельчали компоненты до необходимой фракции и просеивали через сито - 1,0 мм - глину, высококальциевый отход - 0,5 мм. Базальтовую фибру распушивали до разделения волокон на отдельные нити. Гомогенизацию проводили при растирании смеси компонентов по заданным составам масс. Готовую смесь затворяли водой до формовочной влажности и подвергали вылеживанию в течение суток для усреднения влажности. По истечении срока вылеживания

массы формовали плитки (60 x 30 x 14 мм) и кубики (35 x 35 x 35 мм). Отформованный сырец оставляли на сутки на открытом воздухе, а затем досушивали в сушильной камере до постоянной массы при температуре 105 – 110 °С. После сушки определяли воздушную усадку. Высушенные образцы обжигали при температуре 1050 и 1100 °С при определенном режиме обжига с выдержками при 200, 600 °С и конечных температурах [76, 137]. После обжига определяли огневую и общую усадку, водопоглощение, плотность, пористость и прочность на сжатие. Все испытания проводили согласно требований нормативных документов [112, 113, 114]. Результаты исследований приведены в таблице 20 и на рисунке 21.

Таблица 20 - Физико-механические свойства образцов с добавлением стекловолокна и ВКО

Номер состава	Температура обжига, °С	Воздушная усадка, %	Огне-вая усадка, %	Общая усадка, %	Водо-погло-щение, %	Порис-тость, %	Плот-ность, г/см ³	Предел прочно-сти на сжатие, МПа
1	1050	3,54	0,95	4,46	18,73	30,73	1,64	16,00
	1100	3,67	1,55	5,17	12,41	20,77	1,67	19,79
2	1050	3,63	0,91	4,50	19,76	32,31	1,64	20,73
	1100	3,21	0,73	3,92	13,59	22,67	1,67	19,51

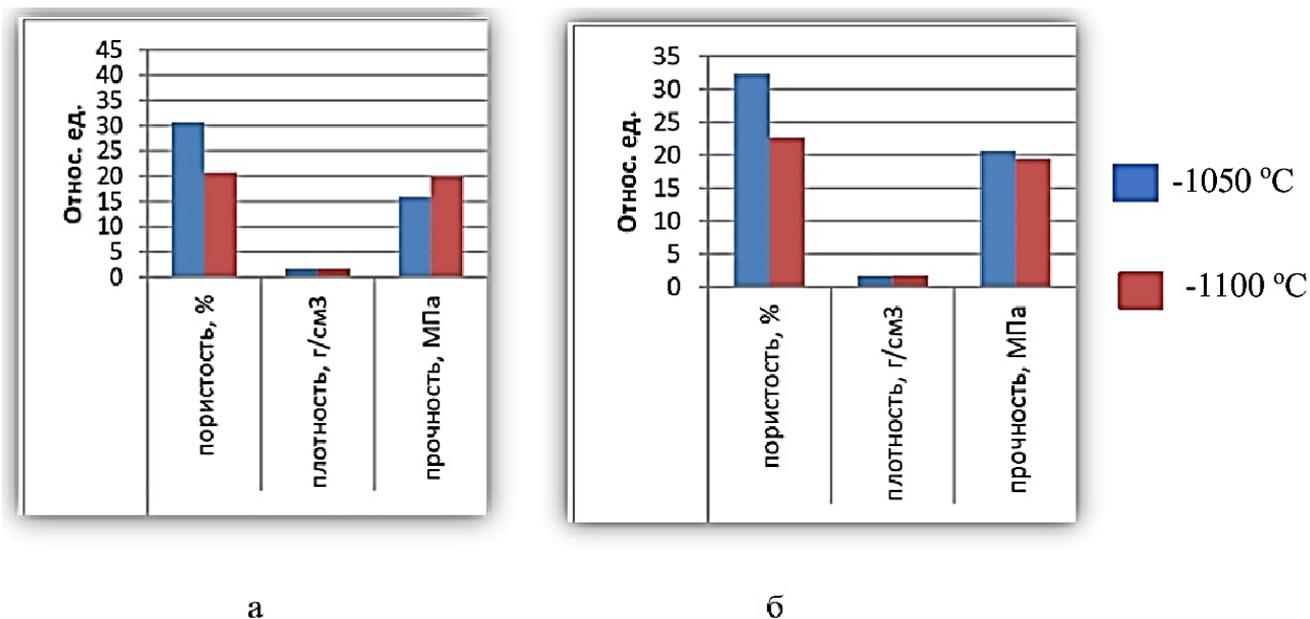


Рисунок 21 -Свойства образцов составов (а) –1, (б) –2 при температурах обжига 1050, 1100 °С.

Как видно из данных таблицы 19, пористость образцов увеличивается практически в 1,5 раза по сравнению с образцами на основе глины и стекловолокна при температуре обжига 1050 °С. При этом плотность составляет 1,64 г/см³, а прочность находится в пределах 16...20 МПа для образцов со стекловолокном, отличающихся их длиной.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что образцы можно отнести по плотности к условно-эффективным (1,4 - 2,0 г/см³), а по пористости к низкоплотным (30 – 45 %).

Следует отметить, что с увеличением температуры обжига до 1100 °С пористость не соответствует необходимому значению (30 %). Это может свидетельствовать о том, что при повышении температуры обжига возрастает количество жидкой фазы, в том числе, и за счет стекловолокна, что способствует заполнению пор и приводит к снижению пористости.

Анализ приведенных данных свидетельствуют о возможности получения керамического черепка с пористостью более 30% при температуре обжига 1050 °С. При этом исследуемый материал характеризуется плотностью менее 1,7 г/см³ и высокой прочностью и не соответствует поставленной задаче синтеза эффективной пористой керамики с плотностью менее 1,4 г/см³.

Поэтому использовали метод комплексной поризации за счет химической поризации при подготовке массы и термической поризации при разложении карбонатного сырья.

Метод поризации, основанный на химическом порообразовании заключается, в данном случае, во взаимодействии высококальциевого отхода (содержание CaCO₃ ≈ 90 %) с серной кислотой при бурном газовыделении по следующей реакции:



Метод химического порообразования связан с подготовкой массы, имеющей влажность шликера, которая будет обеспечивать быстрое перемешивание компонентов, не нарушая структуру образующихся в процессе

газовыделения пор. Кроме серной кислоты в массы вводили гипс с целью ускорения процесса формования. Для армирования использовали короткое СВ, как более технологичное для подготовки керамической массы с повышенной влажностью.

Состав масс для химического метода порообразования на основе глины ВКС-2 с использованием ВКО и короткого стекловолокна приведен в таблице 21.

Таблица 21 – Шихтовый состав масс для химического порообразования с добавкой короткого СВ (6,4 мм)

Номер состава	Материал	Содержание, %
Состав № 5	Глина ВКС-2	80,0
	Высококальциевый отход	20,0
	Стекловолокно (кор.) (св. 100 % по масс.)	1
	Гипс (св. 100 % по масс.)	5
	Серная к-та (2%)(св. 100 % по масс.)	10

Результаты исследования физико-механических свойств керамического черепка приведены в таблице 22 и рисунке 22.

Таблица 22 - Физико-механические свойства образцов после химического порообразования с добавлением короткого ВСМ (6,4 мм)

Номер состава	Температура обжига, °С	Воздушная усадка, %	Огне-вая усадка, %	Общая усадка, %	Водо-поглощение, %	Пористость, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности на сжатие, МПа
5	1050	4,44	4,52	8,75	45,78	52,88	1,16	2,07
	1100	4,65	4,30	8,75	44,66	52,48	1,17	1,45

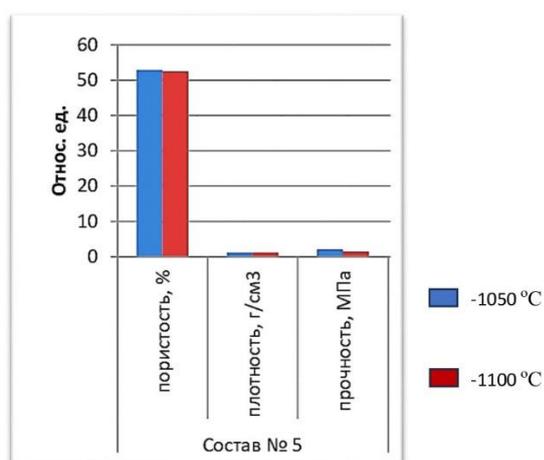


Рисунок 22 – Физико-механические свойства образцов после комплексного порообразования с добавлением короткого ВСМ (6,4 мм) при температурах обжига

После применения химического метода порообразования пористость образцов на основе глины ВКС-2 при температуре обжига 1050 °С возросла в 3,61 раз по сравнению с образцами из чистой глины и на 72 % с образцами, которые получены термическим методом поризации. Плотность снизилась на 0,92 и 0,48 г/см³ по сравнению с образцами на основе чистой глины и образцом состава 1.

Однако при использовании данного метода происходит значительное снижение прочности. В сравнении с чистой глиной, прочность снизилась с 23,87 до 2,07 МПа. Образец состава № 1 при использовании термического метода порообразования имел прочность выше на 13,93 МПа.

После обжига при 1100 °С плотность образцов не изменилась в сравнении с другими составами. Прочность по сравнению с образцами из чистой глины (32,64 МПа) и физическим способом поризации (19,79 МПа) снизилась до 1,45 МПа.

Образцы состава № 5 можно отнести по плотности к керамике повышенной эффективности (1,0 – 1,2 г/см³) и к легковесам по пористости (45 - 75 %).

Таким образом, в результате использования методов термического и химического порообразования получены образцы, которые могут быть отнесены к низкоплотным легковесным изделиям.

4.2.2 Влияние природы карбонатного материала и содержания примесей глинистого сырья на свойства и структуру армированной керамики

В производстве легковесных изделий используются различные поризующие материалы. К высокотемпературным порообразующим добавкам относят органические (молотый кокс, антрацит и др.) и неорганические карбонатные материалы в виде молотого мела, известняка, доломита.

Высококальциевый отход, содержащий более 90% карбоната кальция, используемый в данных исследованиях, является неорганическим материалом, который образовался в процессе очистки воды методом известкования.

Для сравнения влияния природы карбонатного материала на свойства пористой керамики провели замену ВКО на природный мел Тарасовского месторождения, химический состав которого приведен в таблице 11.

Кроме того использовали глины Владимирского месторождения с различным содержанием оксида железа, количество которого, как установлено ранее, оказывает влияние на процессы формирования новых кристаллических фаз. Так, глина ВКС-2 содержит 2,29 % Fe_2O_3 , ВКВ-2 – 4,39 % Fe_2O_3 (химический состав приведен в табл. 9). Шихтовый состав исследуемых масс приведен в таблице 23.

Таблица 23 – Шихтовый состав масс для химического порообразования с добавкой короткого ВСМ (6,4 мм) и мела

Номер состава	Материал	Содержание, %
Состав № 7	Глина ВКС-2	80,0
	Мел	20,0
	Стекловолокно (кор.) (св. 100 % по масс.)	1
	Гипс (св. 100 % по масс.)	5
	Серная к-та (2%) (св. 100 % по масс.)	10
Состав № 8	Глина ВКВ-2	80,0
	Мел	20,0
	Стекловолокно (кор.) (св. 100 % по масс.)	1
	Гипс (св. 100 % по масс.)	5
	Серная к-та (2%) (св. 100 % по масс.)	10

Методика подготовки массы, формования и определение основных физико-механических свойств описана выше. После обжига образцов были получены следующие физико-механические свойства керамического черепка (таблица 24, рисунок 23).

Таблица 24- Физико-механические свойства образцов после комплексного порообразования с добавлением короткого ВСМ (6,4 мм) и мела

Номер состава	Температура обжига °С	Воздушная усадка, %	Огне- вая усадка, %	Общая усадка, %	Водо- погло- щение, %	Порис- тость, %	Плот- ность, г/см ³	Предел прочно- сти на сжатие, МПа
Состав № 7	1050	5,83	6,49	11,94	43,54	53,29	1,22	2,43
	1100	3,96	5,46	9,17	14,03	21,39	1,53	2,25
Состав № 8	1050	4,51	4,43	8,75	64,17	75,02	0,97	0,98
	1100	3,54	5,61	8,96	42,55	50,10	1,18	0,14

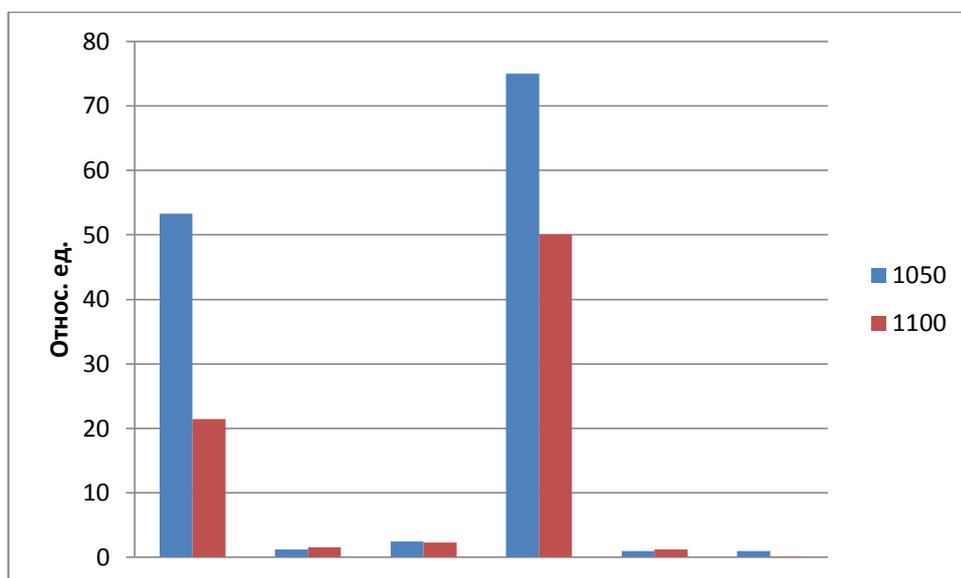


Рисунок 23 – Физико-механические свойства образцов после комплексного порообразования с добавлением короткого ВСМ (6,4 мм) и мела

После замены отхода на мел в образце состава 7 на основе глины ВКС-2, пористость после обжига при 1050 °С не изменилась, плотность возросла на 5,17 %, после чего данная керамика переходит из ряда повышенной эффективности в ряд эффективной. Прочность повысилась с 2,07 до 2,43 МПа (на 17,39 %).

После обжига при 1100 °С в образцах состава №7, в сравнении с образцами состава №5, снижается пористость с 52,48 до 21,39 % (в 2,45 раз), что не удовлетворяет необходимым требованиям. Плотность возрастает до 1,53 г/см³, что относит данные изделия к условно-эффективной керамике.

Образцы состава № 8, на основе глины ВКВ-2, после обжига при 1050 °С имеют пористость 75,02 %. Плотность составляет 0,97 г/см³, а прочность 1,5 МПа. Образцы состава № 7 при температуре обжига 1050 °С по плотности можно отнести к эффективным (1,2 – 1,4 г/см³) и легковесам (45 – 75 %) по пористости. После обжига при 1100 °С образцы имеют плотность условно-эффективной керамики. У образцов состава №8 при той же температуре обжига пористость относится к легковесным изделиям, а плотность входит в ряд керамики повышенной эффективности (1,0 – 1,2 г/см³). Образцы на основе глины ВКВ-2 с вводом мела при комплексном методе порообразования и обжиге при 1050 °С

имеют плотность, соответствующей высокой эффективности ($0,7 - 1,0 \text{ г/см}^3$) и пористость ультра- легковесов ($>75 \%$).

Результаты исследований показывают, что основные свойства низкоплотной керамики зависят от природы карбонатного сырья. Физико-химические процессы формирования фазового состава и структуры керамического кирпича при использовании техногенного отхода с высоким содержанием оксида кальция, армированного стекловолокном (№ 5) отличаются от аналогичного состава, в котором вместо отхода присутствует мел (№ 7). Это подтверждается рентгенофазовыми исследованиями, результаты которых приведены на рисунках 24 и 25.

Фазовый состав черепка состава на основе высококальциевого отхода содержит β -кварц с дифракционными максимумами (0,428; 0,334; 0,245; 0,228 нм), анортит (0,407; 0,361; 0,320 нм), гематит (0,269; 0,252 нм), геденбергит (0,300; 0,256 нм). Кроме того, фиксируется наличие области гало, свидетельствующее о наличии в структуре черепка стеклофазы, образованию которой способствует присутствие легкоплавких соединений, расплавляющихся при температуре обжига выше $1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

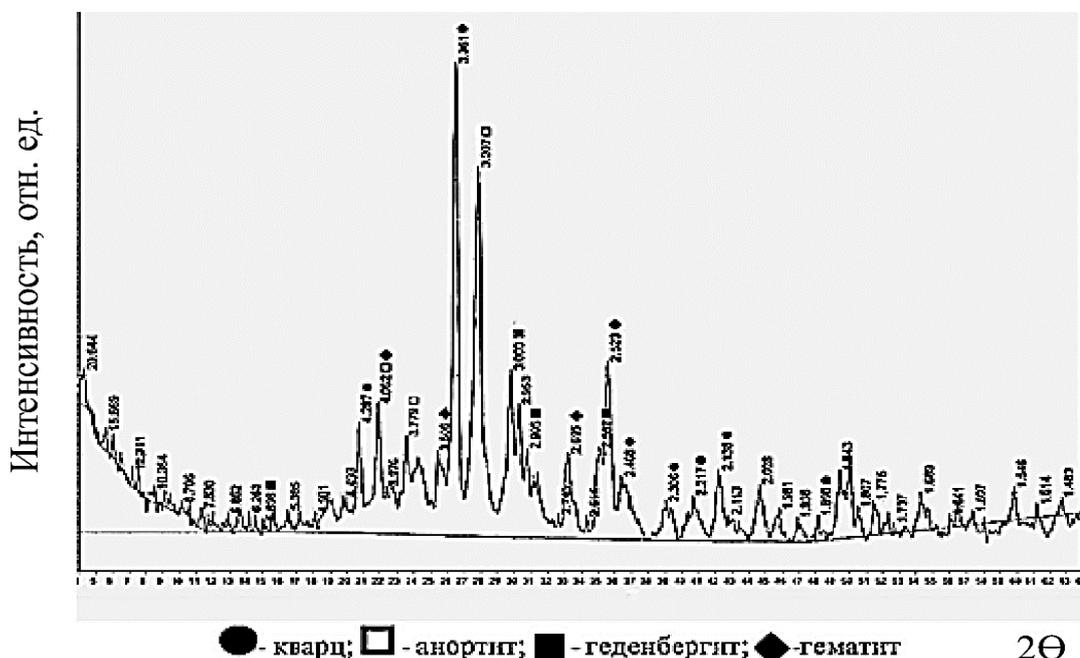


Рисунок 24 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма образца состава № 5

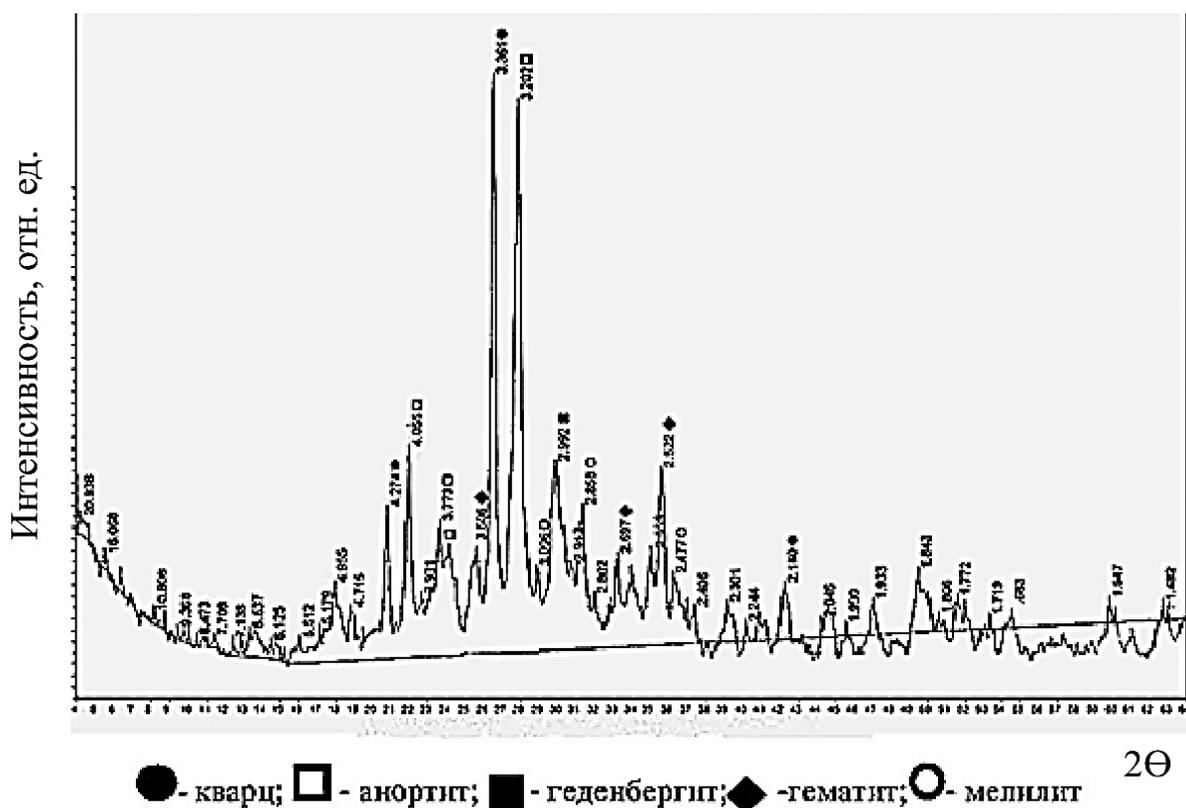


Рисунок 25– Порошковая рентгеновская дифрактограмма состава № 7

В структуре черепка на основе мела кроме вышеперечисленных фаз можно отметить образование мелилитсодержащего твердого раствора с межплоскостными расстояниями 0,309; 0,286; 0,248 нм.

Анализ полученных результатов показывает, что прочность образцов на основе мела уменьшается за счет образования в структуре черепка мелилитового твердого раствора, так как значительная часть CaO идет на его образование, что снижает количество анортитсодержащей фазы, прочность которой на 20-30 % больше в сравнении с твердыми растворами мелилита.

Роль армирующей добавки в структурах образца №1, имеющего наибольшую прочность, полученных с помощью термической поризации и химической (комплексной) поризации (образец № 5) при температуре обжига 1100 °С можно проследить с помощью исследований на оптическом микроскопе при увеличении $\times 4$, приведенных на рисунках 26, 27. Съёмку образцов проводили как с поверхности, так и внутреннего среза.

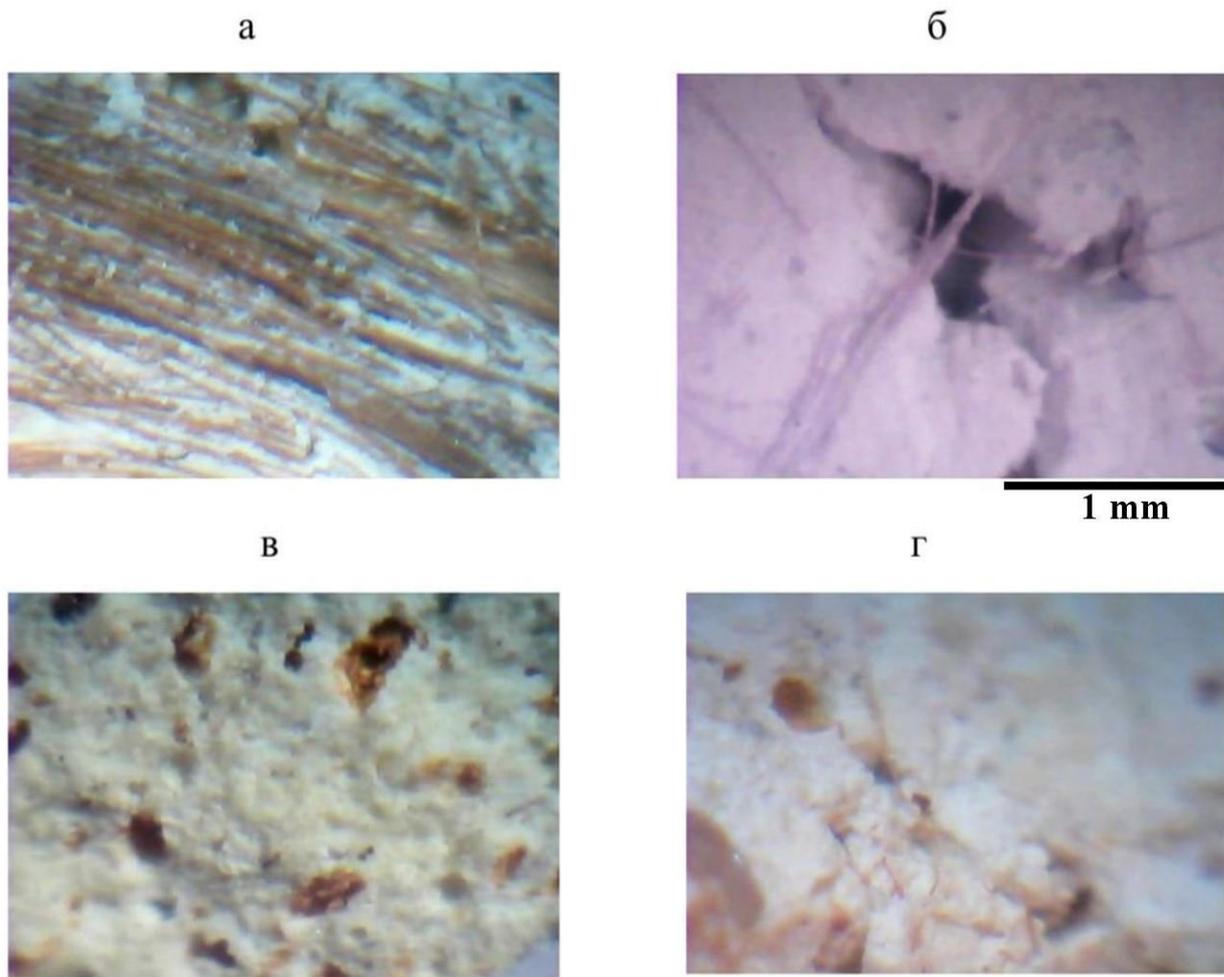


Рисунок 26 – Оптическая микроскопия керамических образцов (увеличение $\times 4$), полученных термическим методом поризации: а, б-поверхность образца; в, г-внутренний срез

Как видно из рисунка, значительное количество нитей стекловолокна наблюдается на поверхности образца (рис. 26, а), а внутри изделия (рис. 26, б) его значительно меньше. Это обеспечивает упрочнение черепка. При этом на внутреннем срезе отмечается равномерная пористость (рис. 26, в, г).

Образцы, полученные комплексным способом поризации (рис. 27, а, б), имеют структуру, в которой нити фиброволокна равномерно распределяются по всему объему (рис. 27, г, д), благодаря высокой формовочной влажности массы.

Таким образом, можно сделать вывод о влиянии способа поризации и базальтового стекловолокна на формирование структуры черепка с использованием владимировских глин.

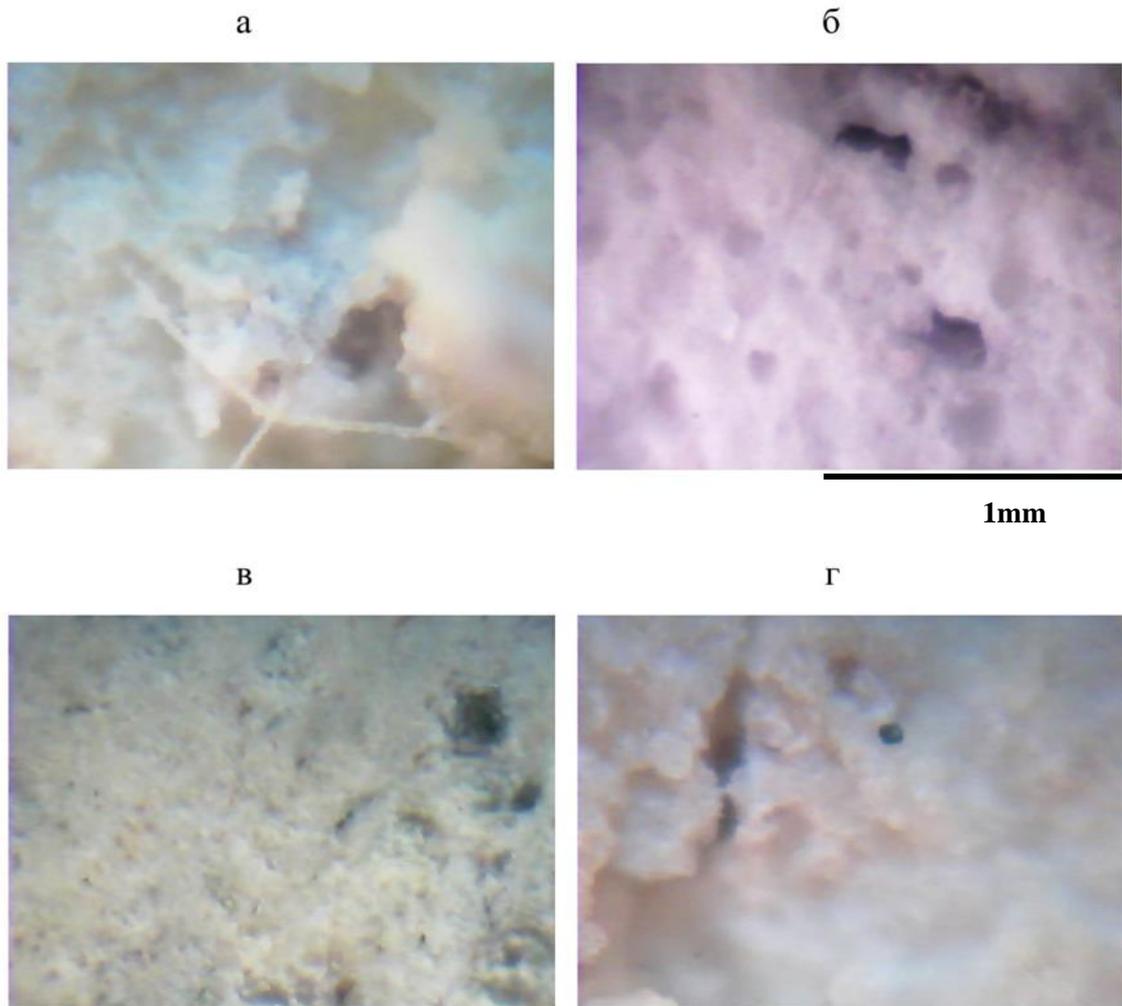


Рисунок 27 – Оптическая микроскопия керамических образцов (увеличение $\times 4$), полученных комплексным методом поризации: а, б-поверхность образца; в, г-внутренний срез

При термическом способе поризации имеются ярко выраженные скопления нитей фибры, более плотная структура и наличие микротрещин. Образцы, полученные химическим способом поризации, имеют более пористую структуру, а нити фиброволокна равномерно распределены в ней благодаря высокой формовочной влажности, что позволяет повысить прочность материала, имеющего высокую пористость.

4.3 Синтез фаз упрочняющего действия при использовании аргиллитового глинистого сырья для получения керамики полифункционального назначения

Проблема истощения запасов высококачественного глинистого сырья обуславливает необходимость проведения исследований для изучения

возможности использования в качестве глинистой составляющей в производстве изделий строительной керамики низкосортного сырья, в частности, аргиллитовых глин, с учетом полученных в результате исследований физико-химических закономерностей, которые обеспечивают управление фазо- и структурообразованием материалов для получения необходимых технико-эксплуатационных свойств.

На основании результатов исследований, приведенных в подразделе 3.3.1, установлено, что для получения низкоплотной керамики с полифункциональными свойствами эффективно применение аргиллитового глинистого сырья, которое обеспечивает высокую прочность материала более 15 МПа при максимальном содержании ВКО в количестве 25%, что обеспечивает пористость более 30%.

Аргиллитовые глины широко распространены во многих российских регионах, в том числе и в Южном, и имеют значительные запасы [138 -142]. Однако их использование в производстве строительной керамики связано, в основном, с получением керамзита- материала, изготовление которого зависит от содержания органических примесей, но не учитывает технологические свойства пластичность, связующую способность и др.

В настоящее время разработан ряд технологий по получению клинкерной и стеновой керамики, в которых установлены технологические особенности подготовки аргиллитового глинистого сырья, основные параметры, способы его механоактивации, режимы сушки и обжига [143-148].

В данных исследованиях приведены результаты по влиянию способов поризации и упрочнению структуры стеновой керамики на основе аргиллитовой глины Замчаловского месторождения.

4.3.1 Особенности формирования структуры и свойств низкоплотной керамики при использовании аргиллитовых глин и карбонатных материалов

В настоящее время большую актуальность приобретает исследование возможности применения малокондиционного сырья в производстве изделий

строительной керамики. В данной работе в качестве такого глинистого сырья использовали аргиллит Замчаловского месторождения.

Для исследования химического состава использовали приборы: спектрометр атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой Optima-4300 DV («Perkin-Elmer», США) и масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Elan-6100 («Perkin-Elmer», США). Химический состав глины приведен в таблице 25.

Таблица 25 - Химический состав аргиллитоподобной глины Замчаловского месторождения

Наименование глины	Содержание оксидов, % по масс.							Сумма
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+ K ₂ O	ппп	
Аргиллит Замчаловского месторождения	55,97	22,43	5,02	1,54	1,79	5,30	5,93	97, 98

Ранее проведенные исследования показали, что минеральный тип аргиллитовой глины относится к каолино-гидрослюдистой. По пластичности аргиллитовая глина относится к малопластичному сырью.

Термографические и рентгенофазовые исследования керамического черепка, полученного в результате обжига при температуре 1000⁰С, представлены на рисунках 28,29.

Термический анализ процессов, происходящих при обжиге аргиллитоподобной глины, показывает наличие эндоэффекта в интервале температур 60-100⁰С, связанных с удалением слабосвязанной воды. Следует отметить отсутствие выраженного пика, традиционно находящегося в интервале температур 400...700⁰С, который характеризует удаление химически связанной воды в глинистом сырье. Особенностью процессов, происходящих при обжиге аргиллитовой глины, является наличие экзотермического эффекта при температурах 550...700⁰С, который, очевидно, связан с образованием новых фаз, предположительно железосодержащих силикатов и алюминатов, формированию которых способствует наличие значительного количества оксида алюминия, железа и щелочных оксидов [33-38].

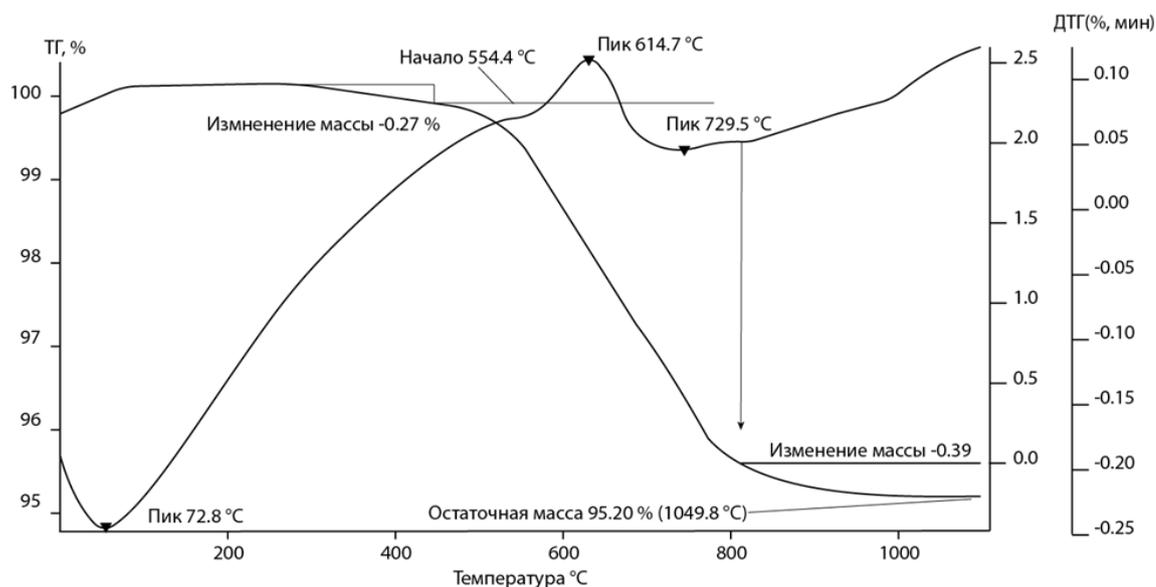


Рисунок 28 - Термограмма аргиллитовой глины Замчаловского месторождения

Рентгенофазовые исследования (рисунок 29), показывают присутствие наряду с β -кварцем (4,28; 3,34; 2,45; 2,28 Å°) новых кристаллических фаз, в незначительном количестве, представленных разновидностями алюмосиликатов, преимущественно кальцийсодержащих (3,66; 3,51; 3,13; 2,94 Å°), а также пиков гематита (3,66; 2,69; 2,52 Å°). Следует отметить область гало, которая показывает образование значительного количества расплава [148].

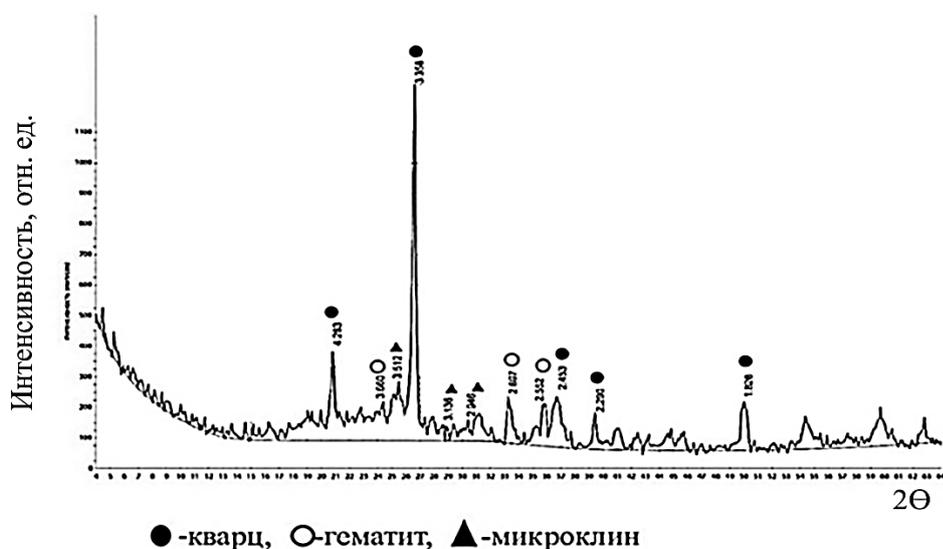


Рисунок 29 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма керамического черепка на основе аргиллитовой глины

При определении интервала спекания было установлено, что аргиллитоподобная глина относится к сильноспекающемуся сырью

низкотемпературного спекания с интервалом спекания более 150 °С. Результаты исследования послеобжиговых свойств (средние значения) представлены в таблице 26.

Таблица 26 - Послеобжиговые свойства керамики на основе аргиллитоподобной глины

Температура обжига, °С	Свойства образцов после обжига			
	Водопоглощение, %	Кажущаяся пористость, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности на сжатие, МПа
1000	8,0	22,0	2,14	38,3
1050	5,3	14,0	2,38	47,4
1100	1,9	4,7	2,54	39,3

Полученные результаты свидетельствуют о том, что свойства керамического кирпича при температуре обжига 1000 °С на основе аргиллитовой глины соответствуют, согласно ГОСТ 530-2012, марке керамического кирпича М 300. Такой кирпич может использоваться в качестве лицевого, имеет высокую плотность и, соответственно, низкие теплоизоляционные свойства. При применении аргиллитоподобной глины в качестве основного сырьевого материала невозможно использовать технологию изготовления поризованного материала за счет технологических пустот, получаемых в процессе формования, так как глина относится к группе малопластичного сырья с числом пластичности менее 7 [39-42].

Поэтому для снижения плотности материала и сохранения ее прочностных свойств за счет регулирования процессов кристаллизации и установленных закономерностей физико-химических процессов, происходящих при низкотемпературном спекании глинистого сырья, были проведены исследования на основе аргиллитоподобной глины, в которой после обжига, как установлено ранее, формируется плотная прочная структура керамического черепка за счет значительного количества стеклофазы, связывающей частицы обожженной глины, и кристаллических фаз – кварца, гематита и микроклина. Для получения

эффективной керамики в данной работе использовали карбонатсодержащее сырье, которое вводили природным материалом-мелом и техногенными отходами, образующимися при производстве топливной электроэнергетики при очистке воды методом известкования (ВКО).

Глинистое сырье подвергали измельчению до прохода через сито №063, увлажняли до формовочной влажности 10-12 %. Вылеживание масс проводили в течение 24 часов. Из опытных масс формовали полнотелые кирпичики размером 60x25x10 мм и кубики 35x35x35 мм. Сушку образцов осуществляли на воздухе в течение суток и в сушильном шкафу при температуре 105...110 °С до относительной влажности не более 2 %.

Обжиг образцов проводили в муфельной печи с автоматическим контролем режима при температуре от 1000 до 1100 °С.

Исследования обжиговых свойств керамических масс и образцов проводили в соответствии с существующими стандартными методиками [110-113]. Были разработаны составы масс, свойства которых при различных температурах обжига приведены в таблице 27.

Таблица 27 - Свойства керамики на основе аргиллитоподобной глины и карбонатных материалов при различных температурах обжига

№ состава	Содержание материала, % по массе			Температура обжига, °С	Показатели послеобжиговых свойств			
	Аргиллит	Мел	ОХВО		Огневая усадка, %	Пористость, %	Плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа
Ао ₁	80,0	-	20,0	1000	0,83	39,4	1710	28,6
Ао ₂				1050	1,16	31,5	1730	39,1
Ао ₃				1100	1,20	43,8	1910	40,9
Ам ₁	80,0	20,0	-	1000	0,60	32,4	1750	22,8
Ам ₂				1050	1,00	26,4	1690	33,5
Ам ₃				1100	1,33	37,1	1860	36,8

Анализ результатов исследований показывает, что при вводе карбонатного материала в количестве 20 % в виде мела или отхода наблюдаются

закономерности, заключающиеся в снижении плотности, повышении пористости материалов на 20-30 % по сравнению с результатами исследований образцов на основе чистой глины (таблица 26, рисунки 30, 31, 32) [148] .

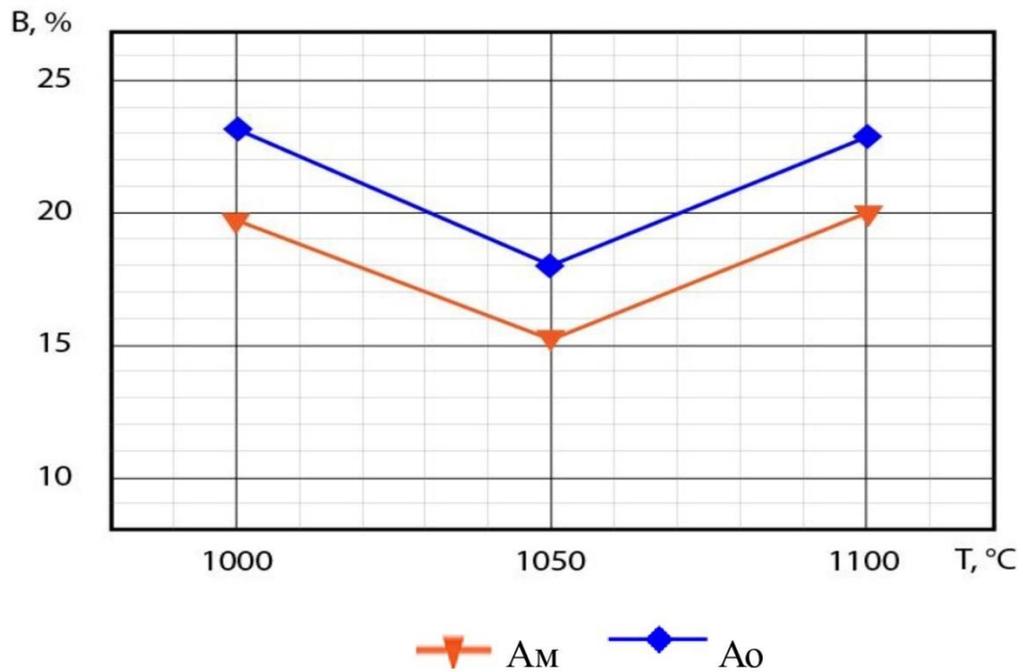


Рисунок 30 - Зависимость водопоглощения от температуры обжига керамических масс на основе аргиллита с мелом (Am), с отходом (Ao)

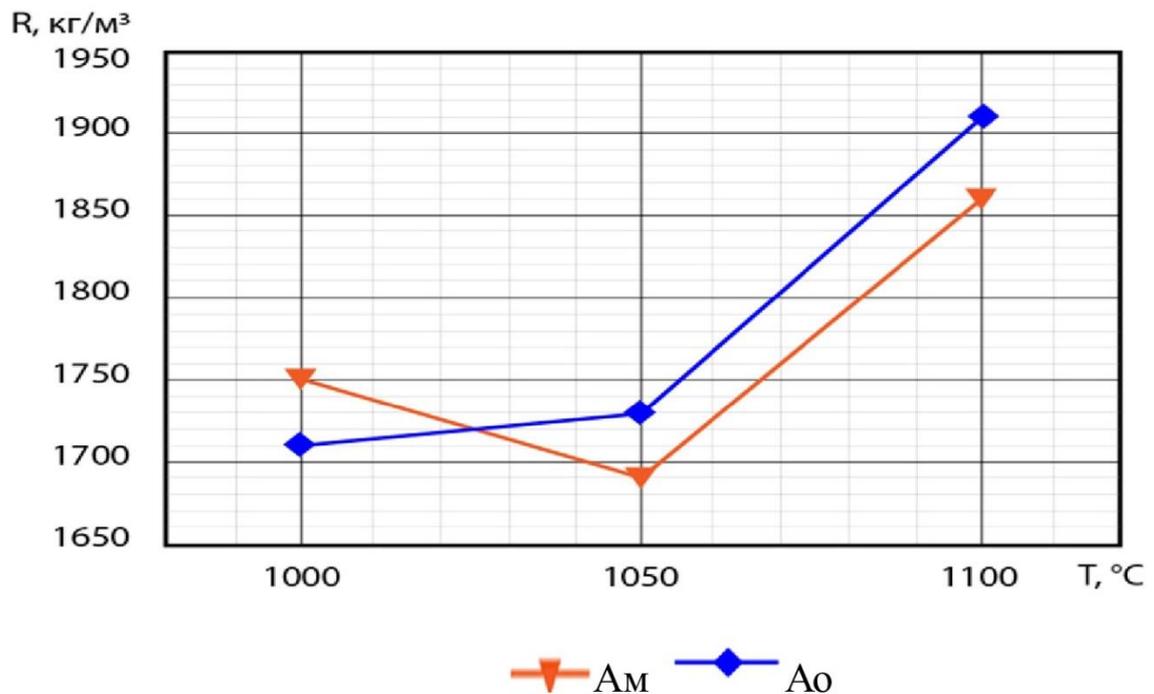


Рисунок 31 - Зависимость кажущейся плотности от температуры обжига керамических масс на основе аргиллита с мелом (Am), с отходом (Ao)

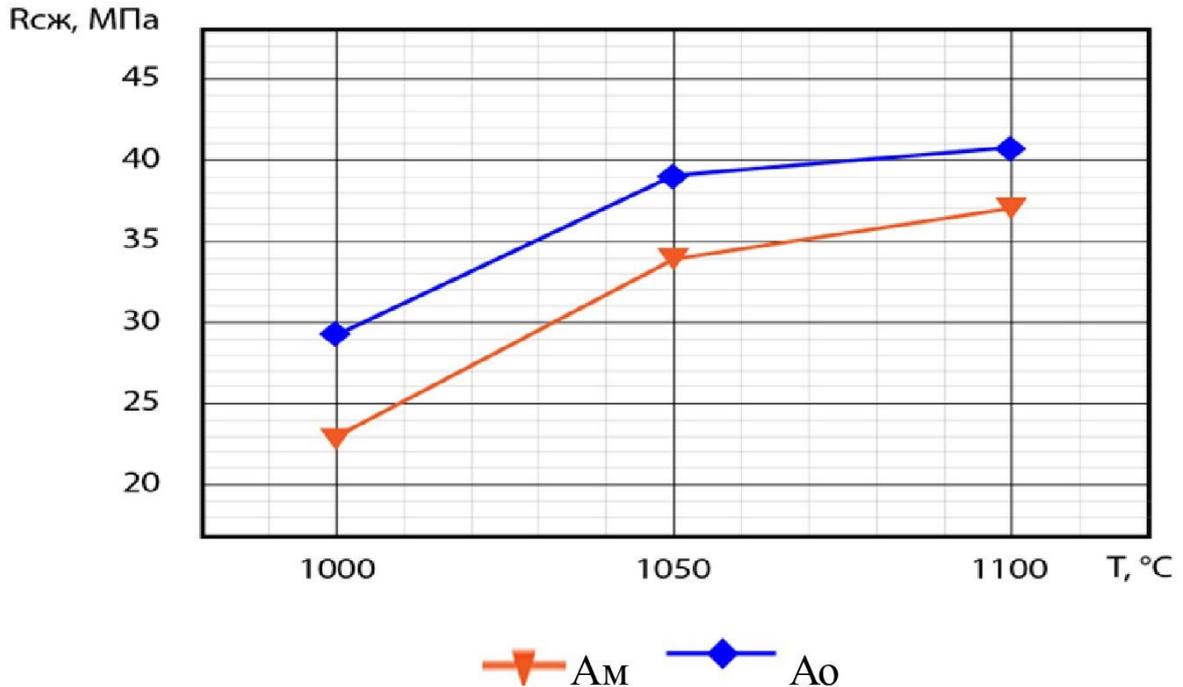


Рисунок 32 - Зависимость прочности от температуры обжига керамических масс с мелом (Ам), с отходом (Ао)

Следует отметить, что образцы с отходом, имеют более высокую прочность, чем при использовании мела. Керамические композиты, полученные на основе мела и отхода, характеризуются высокой пористостью и прочностью в интервале температур 1000...1100 °С. При этом плотность соответствует значениям более 1700 кг/м³.

Для установления фазового состава образцов, обожженных при температуре 1050 °С, отличающихся видом карбонатных материалов и свойствами, были проведены рентгенофазовые исследования (рисунки 33,34).

Керамические образцы составов Ам₂ и Ао₂ на основе аргиллита - мела и аргиллита - ВКО представлены одними и теми же кристаллическими фазами: β-кварцем (d: 0,426; 0,334; 0,245; 0,228; 0,213 нм), гематитом (α-Fe₂O₃) (d: 0,370; 0,270; 0,252 нм), анортитом CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (d: 0,404; 0,362; 0,318; 0,295 нм) и геденбергитом (0,299; 0,289; 0,256 нм) [148].

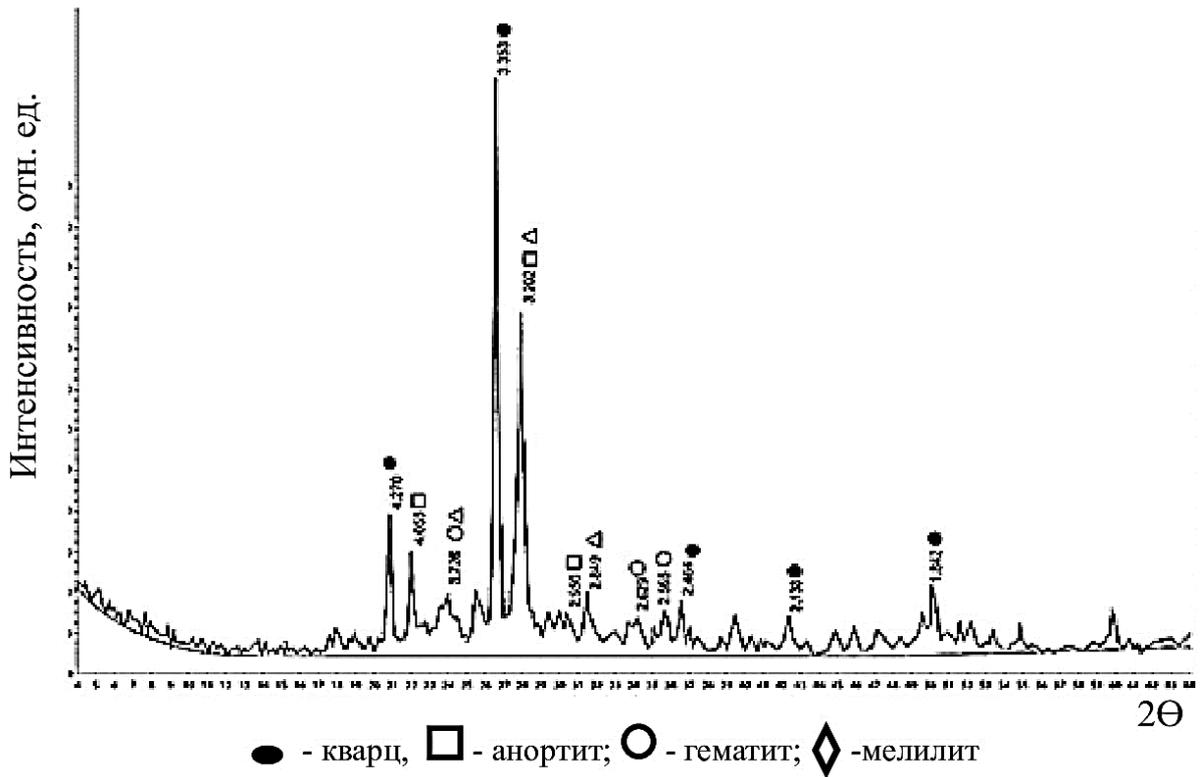


Рисунок 33 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма керамического черепка на основе аргиллитовой глины и мела состава Am_2

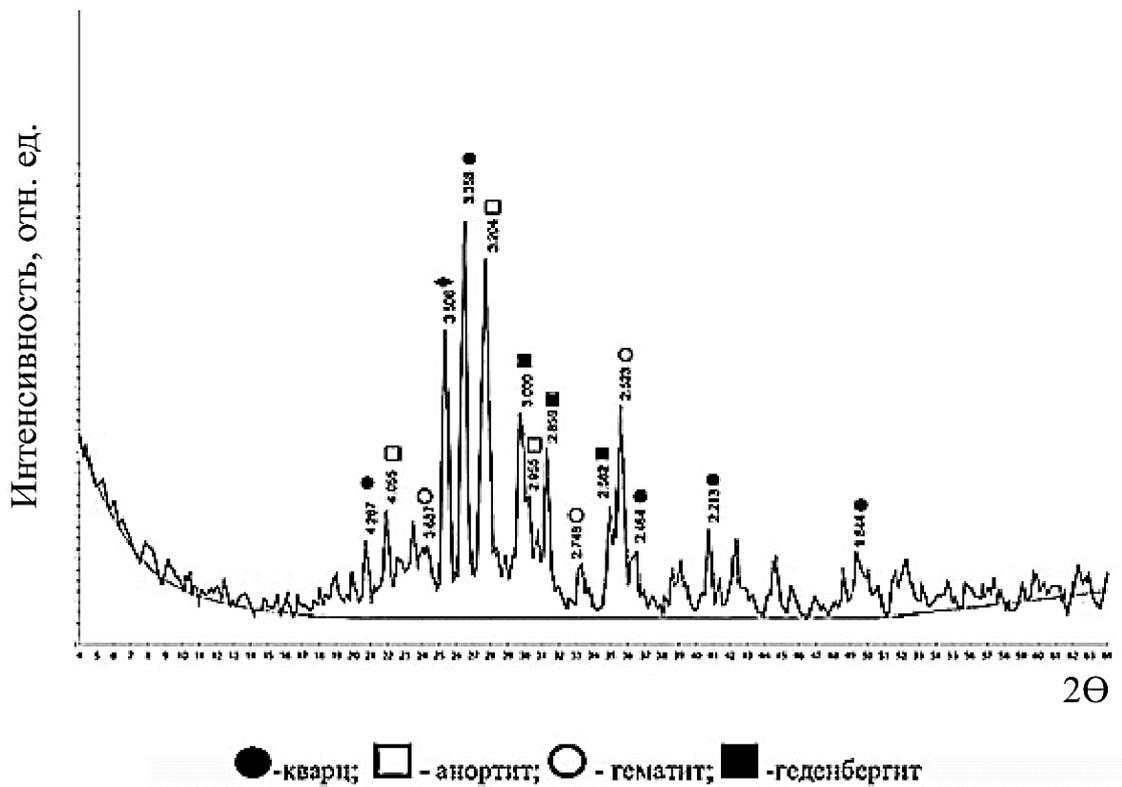


Рисунок 34 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма керамического черепка на основе аргиллитовой глины и ВКО состава Ao_2

Как установлено исследованиями, представленными в работе [61], образование геденбергита происходит вследствие действия минерализующей добавки, которая обеспечивает более раннюю декарбонизацию при разложении карбонатов кальция уже при температуре 780 °С, образования СаО и возможность кристаллизации железосодержащего твердого раствора (ЖТР) сложного состава. Такая структура способствует увеличению механической прочности черепка и огневой усадки.

В данных исследованиях вместо минерализующей добавки выступают оксиды щелочных металлов, которые в значительном количестве (5,3 % по массе, таблица 9), содержатся в аргиллитовой глине Замчаловского месторождения. Наличие щелочных компонентов способствует образованию расплава, что на рентгенограмме представлено областью гало.

Однако, судя по интенсивности пиков образующихся кристаллических фаз, в структуре материала с отходом снижается количество фазы анортита и значительно увеличивается содержание геденбергита. Эти результаты показывают, что действие карбонатных материалов природного и техногенного происхождения влияет на физико-химические процессы, происходящие при низкотемпературном спекании. Полученные результаты позволяют управлять фазовым составом и структурой для регулирования свойств изделия [61, 90, 122].

Результаты послеобжиговых свойств по теплофизическим показателям не удовлетворяют задаче исследований. Поэтому для дальнейшего повышения пористости образцов были приготовлены составы масс с использованием аргиллита (50 %) и ВКО (50 %). В связи с низкой пластичностью керамическую шихту готовили для полусухого формования путем смешивания предварительно высушенных и измельченных компонентов до прохода через сито № 063 и добавлением воды до влажности 6...8 %. Формование образцов размером 50x50x50 мм осуществляли под давлением 20 МПа с помощью гидравлического пресса. Обжиг проводили при температуре 1000 °С с изотермической выдержкой в течение 2 часов. Свойства образцов определяли по стандартным методикам. Сравнительные результаты свойств приведены в таблице 28.

Таблица 28 - Сравнительные показатели свойств

№ состава	Содержание материала, % по массе		Температура обжига, °С	Показатели послеобжиговых свойств			
	Аргиллит	ВКО		Водопоглощение, %	Пористость, %	Плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа
Ао ₁	80,0	20,0	1000	23,0	39,4	1710	28,6
Ао ₄	50,0	50,0		32,6	50,0	1350	15,8

Как видно из данных таблицы 26, повышение содержания в шихте ВКО до 50% позволяет получить эффективную керамику с плотностью менее 1400 кг/м³. Снижение прочности материала происходит за счет увеличения пористости до 50%. Однако значение прочности свидетельствует о том, что фазовый состав полученной структуры обеспечивает формирование прочного пористого полуфабриката, соответствующего требованиям конструкционного материала.

Таким образом, установлены особенности формирования структуры и свойств пористой керамики на основе высококальциевых материалов в виде отхода очистки воды топливной энергетики и мела, и аргиллитовой глины Замчаловского месторождения, заключающиеся в следующем:

- ввод в состав масс карбонатных материалов в количестве 20% в виде мела и ВКО позволяет получать керамический композит с пористостью более 30% и прочностью от 22 до 40 МПа при температурах обжига 1000...1050 С.

- увеличение количества ВКО до 50% способствует снижению плотности керамики до 1350 кг/м³ при сохранении высокой прочности 15,8 МПа и пористости 50%.

- прочностные свойства эффективной керамики обеспечиваются формированием кальций люмосиликатной фазы анортита и кальций алюмо - железосодержащего твердого раствора - геденбергита, а также железосодержащей фазы гематита, образованию которых способствует наличие в аргиллитоподобной глине значительного количества оксида железа и щелочных оксидов.

4.3.2 Свойства и структура пористой керамики на основе аргиллитовой глины, высококальциевых материалов и армирующего стекловолокна

При проведении исследований по влиянию стекловолокна на свойства пористой керамики на основе карбонатного природного и техногенного сырья и глины Владимирского месторождения установлены особенности формирования структуры и свойств керамического материала при температурах обжига 1050, 1100 °С. При вводе ВКО в количестве 20% и СВ 1% прочность керамики соответствует значением от 16 до 20 МПа при термической поризации и не более 2,5 МПа при комплексной поризации за счет химического взаимодействия карбоната кальция с серной кислотой. Пористость более 30% формируется при температуре обжига 1050 °С, а плотность находится в пределах 1640...1670 кг/м³ при термической поризации и пористостью более 50%, плотностью 1200 кг/м³ с учетом комплексной поризации.

Для изучения влияния возможности армирования пористой керамики стекловолокном на основе аргиллитовой глины были проведены аналогичные исследования на массах, шихтовые составы которых приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Шихтовый состав масс на основе аргиллитовой глины

Материал	Составы масс, % по масс.			
	Ам (т)	Ам (х)	Ао (т)	Ао (х)
Аргиллитовая глина	80,0	80,0	80,0	80,0
Мел	20,0	20,0	-	-
ВКО	-	-	20,0	20,0
Стекловолокно (кор.) (св. 100 % по масс.)	1,0	1,0	1,0	1,0
Гипс (св. 100 % по масс.)	-	5,0	-	5,0
Серная к-та (св. 100 % по масс.)	-	10,0	-	10,0

Распушенное стекловолокно вводили в высушенную аргиллитовую глину, предварительно измельченную до прохождения через сито №063, тщательно перемешивали и затворяли водой до формовочной влажности. Затем формовали, сушили и обжигали образцы при температуре 1050... 1100 °С по стандартной методике и определяли обжиговые свойства для масс по термической поризации (Ам(т), Ао (т)) и по комплексной поризации (Ам(х), Ао (х)) (таблица 30).

Таблица 30 – Свойства образцов на основе аргиллитоподобной глины, карбонатных материалов и стекловолокна

Номер состава	Температура обжига, °С	Воздушная усадка, %	Огне-вая усадка, %	Общая усадка, %	Водо-погло-щение, %	Порис-тость, %	Плот-ность, кг/м ³	Предел прочно-сти, МПа
Ам (т)	1050	2,00	0,85	2,85	22,2	40,5	1820	16,5
	1100	4,00	1,57	5,57	30,8	44,0	1880	20,5
Ам (х)	1050	1,95	1,20	3,15	23,6	48,1	1550	4,7
	1100	3,67	1,38	5,05	31,9	50,6	1580	7,16
Ао (т)	1050	2,50	1,70	4,20	16,27	28,7	1760	18,9
	1100	4,16	2,78	6,94	24,50	37,8	1880	23,44
Ао (х)	1050	1,80	0,60	2,40	24,72	46,6	1760	3,71
	1100	4,30	0,69	4,99	37,00	51,6	1390	6,18

Анализ полученных результатов показывает, что в массах на основе карбонатных материалов природного и техногенного происхождения, аргиллитовой глины и стекловолокна, обожженных при температурах 1050, 1100 °С прочность увеличивается в 2,5...3 раза по сравнению с аналогичными образцами на основе владимировской глины. При этом пористость соответствует легковесам, а плотность эффективной керамике.

Высокие прочностные свойства связаны с формированием структуры, содержащей кристаллические фазы упрочняющего действия, образованию которых способствует минеральный состав аргиллитовой глины и СаО карбонатных материалов.

Однако, прочностные свойства материалов при вводе стекловолокна ухудшаются, а пористость возрастает, также как и в керамическом черепке на основе традиционного глинистого сырья.

Рентгенофазовые исследования образцов с использованием мела или отхода и стекловолокна идентичны РФА образцов без стекловолокна, что свидетельствует о том, стекловолокно не влияет на фазовый состав материала (рисунок 35).

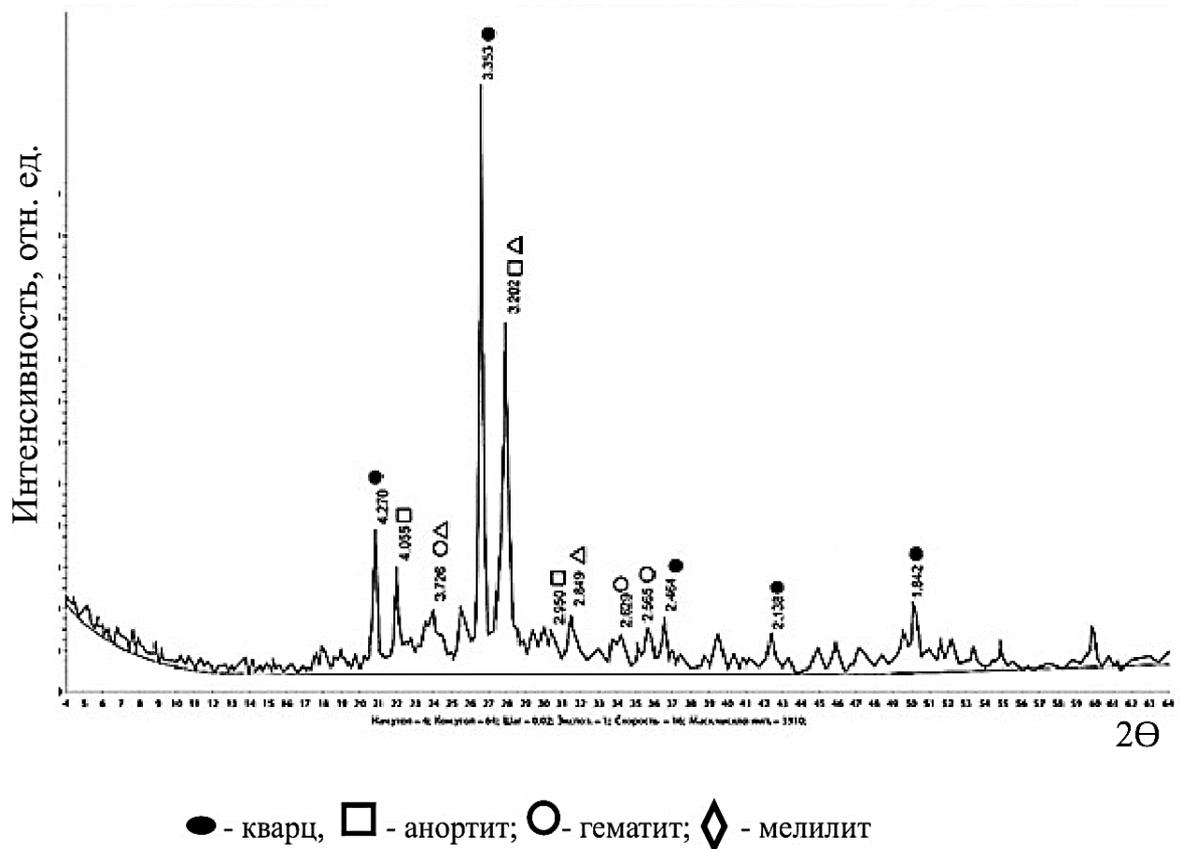


Рисунок 35- Порошковая рентгеновская дифрактограмма керамического черепка на основе аргиллитовой глины и мела состава Ам(х)

Аналогичный фазовый состав соответствует и образцу, полученному в результате химической поризации. Следует отметить, что в фазовом составе черепка отсутствует геденбергит, который, по-нашему мнению, обеспечивает прочностные свойства пористой керамики.

В связи с этим, необходимо проведение более детальных исследований структуры эффективной керамики с помощью прецизионного метода растровой электронной микроскопии, позволяющей диагностировать микроструктуру материала при значительном увеличении.

4.4 Электронно-микроскопические исследования структуры пористой керамики с использованием различного глинистого сырья

Для определения структуры синтезируемой керамики и изучения морфологических изменений, происходящих в исследуемых массах при нагревании, использовали растровую электронную микроскопию. Определение

микроструктурных характеристик исследуемых объектов проводили с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором фирмы "LINK".

Для исследований были выбраны образцы составов В₄ на основе владимировской глины и 20 % ВКО, аргиллитовой глины, А_м (т) – на основе аргиллитовой глины и мела, А_о(т) – на основе аргиллитовой глины и ВКО. Все образцы были обожжены при температуре 1000 °С [148].

Сканирующее электронно-микроскопическое изображение (СЭМ) образца состава В₄ (таблица 11) на основе владимировской глины (80%) и ВКО (20%) приведено на рисунке 36.

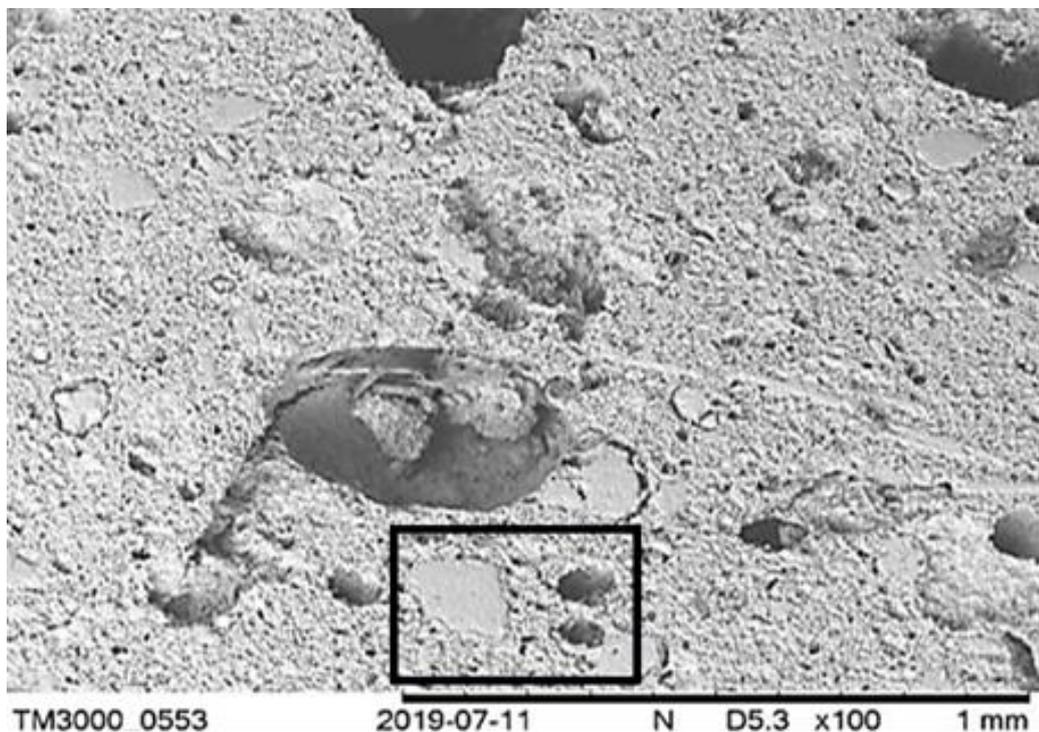


Рисунок 36 - Обломочные частицы кварца в пористой кальций-алюмосиликатной матрице

Увеличенная область кварца (1) в пористой кальций-алюмосиликатной матрице (2), приведенная на рисунке 37, наглядно показывает, что структура материала равномерно поризована. Следует отметить, что размер крупных пор, которые в небольшом количестве расположены единичными включениями, находится в пределах от 50 до 100 нм. Основная матрица имеет диаметры пор от 10 до 20 нм.

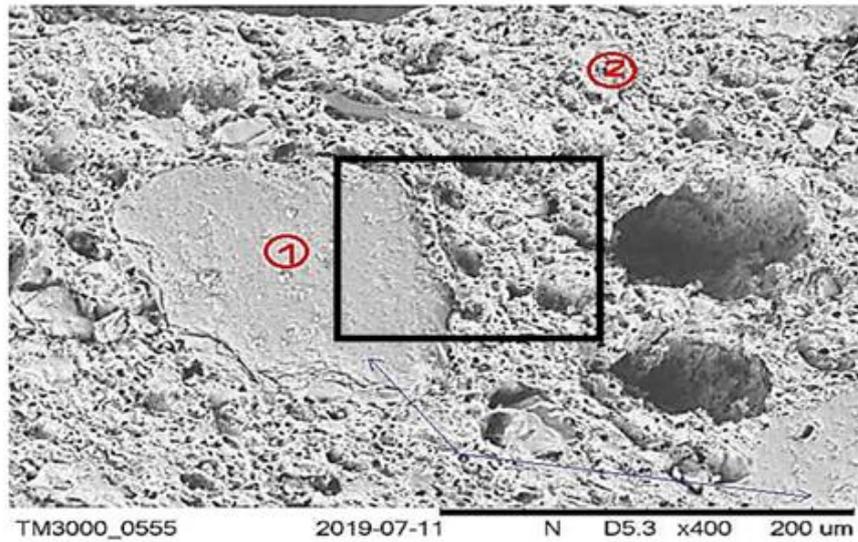


Рисунок 38 - Увеличенный фрагмент с рисунка 36

Результаты химического анализа в указанных точках (рисунок 37) приведены на рисунке 38.

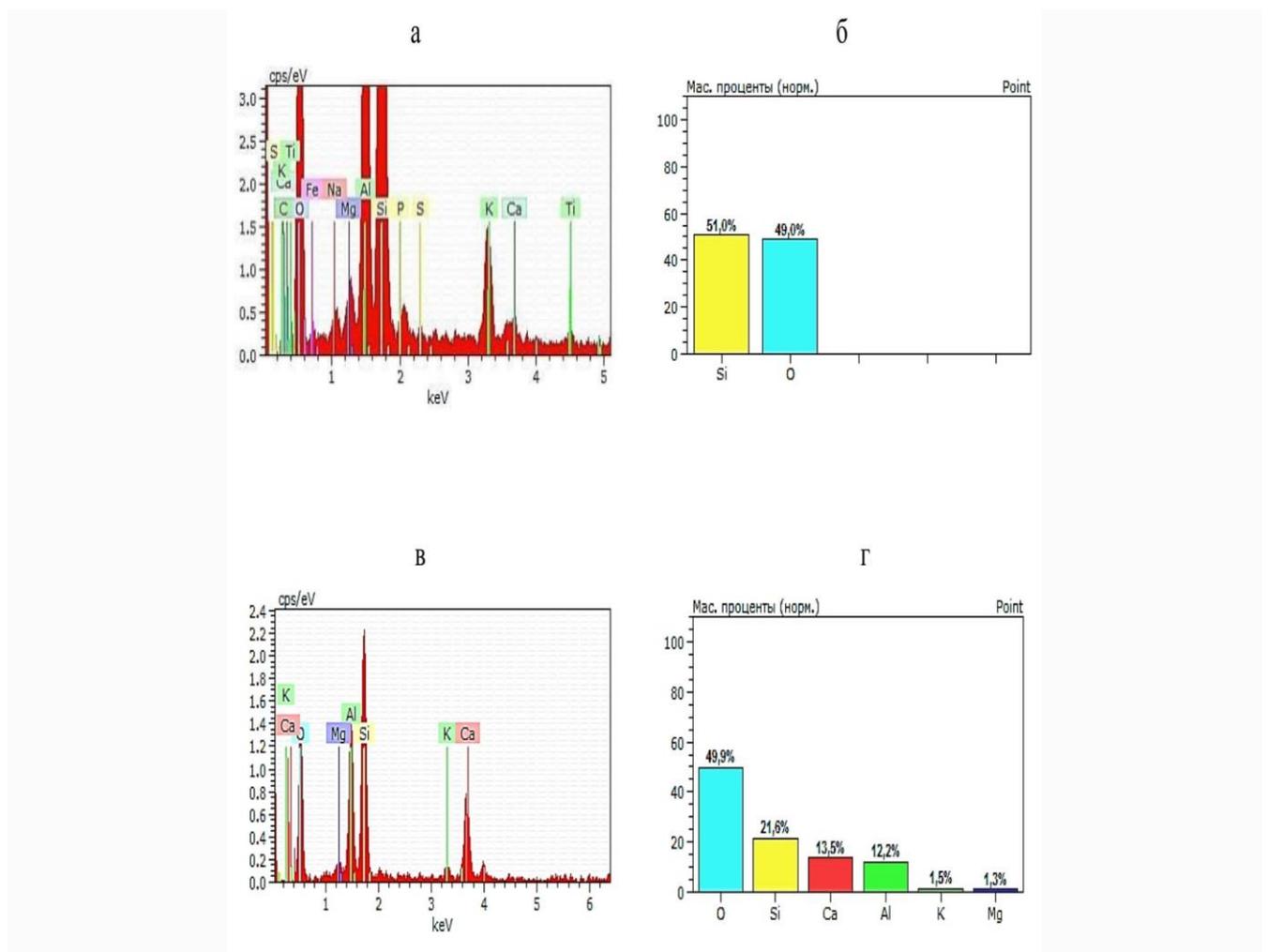


Рисунок 38 - Спектр (а), гистограмма (б) элементов по области 1; спектр (в), гистограмма (г) по области 2

Полученные результаты свидетельствуют о том, что основу керамического композита составляет алюмосиликат кальция, в структуре которого в качестве кристаллического скелета расположены частицы кварца размером до 0,2 мм, что в совокупности обеспечивает прочностные свойства материала. Граница между этими структурами имеет плотное строение (рисунок 39).

Результаты исследования микроструктуры материала на основе глины Владимирского месторождения и ВКО показывают равномерную поризацию по всему объему с единичными включениями более крупных пор. Следует отметить отсутствие аморфизированного малопрочного метакаолинита, что позволяет получать более прочную структуру материала за счет формирования фаз упрочняющего действия в виде алюмосиликата кальция – анортита.

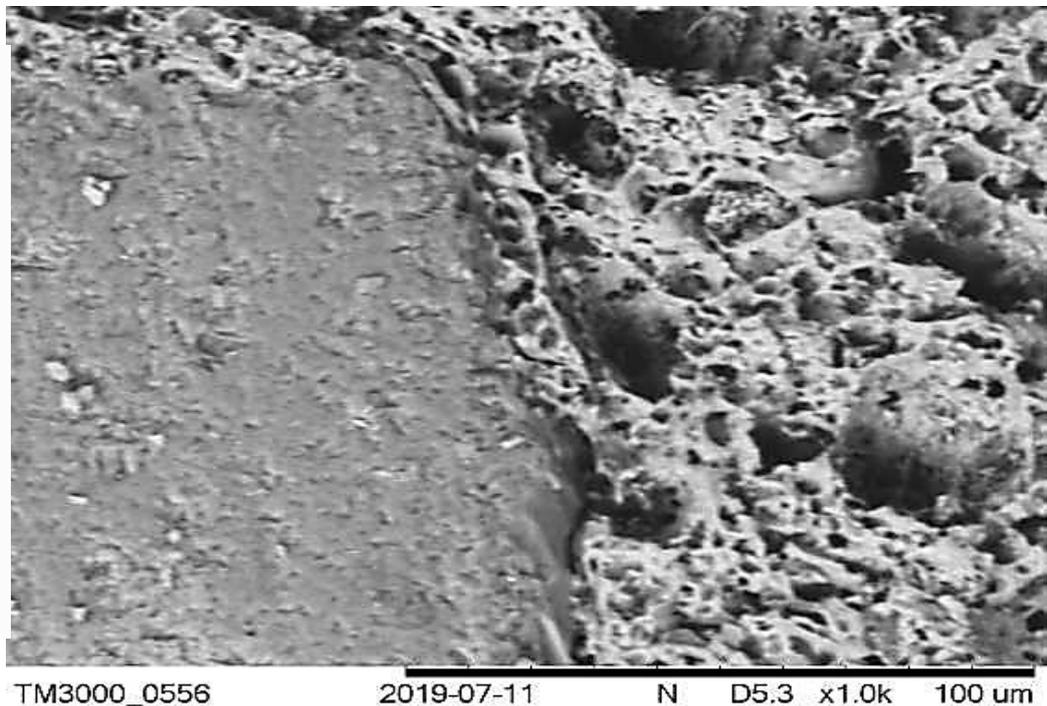


Рисунок 39 - Граница кварца и связующего

Аналогичные исследования микроструктуры керамического композита были проведены на образцах на основе аргиллитовой глины.

Общий вид структуры обожженного черепка приведен на рисунке 40.

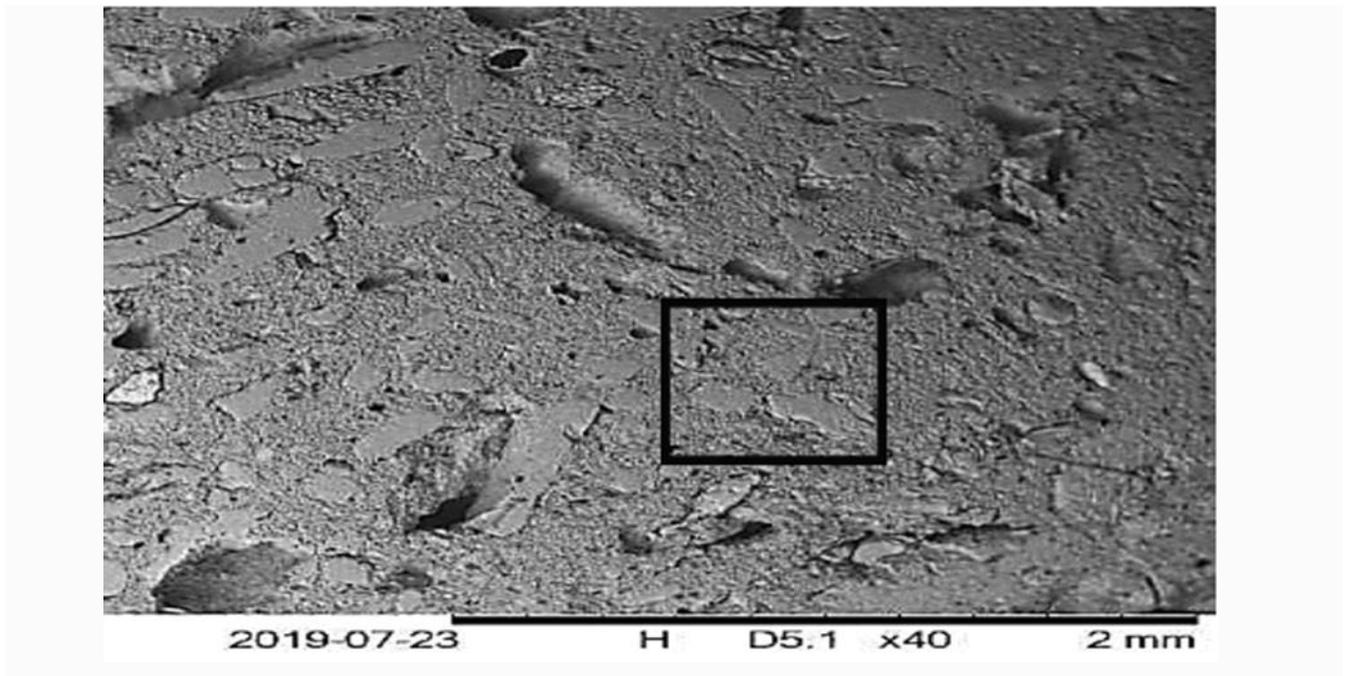


Рисунок 40 - СЭМ разреза пористого образца на основе аргиллитовой глины (полированный аншлиф)

Структура исследуемого образца представлена минералами каркасного типа. При дальнейшем увеличении (рисунок 41) отчетливо видны обломочные частицы алюмосиликата калия и натрия в пористой кальций алюмосиликатной матрице, что установлено в результате проведения спектрального химического анализа каркасного минерала (рисунок 42, а, б) и связующего вещества (рисунок 42, в, г).

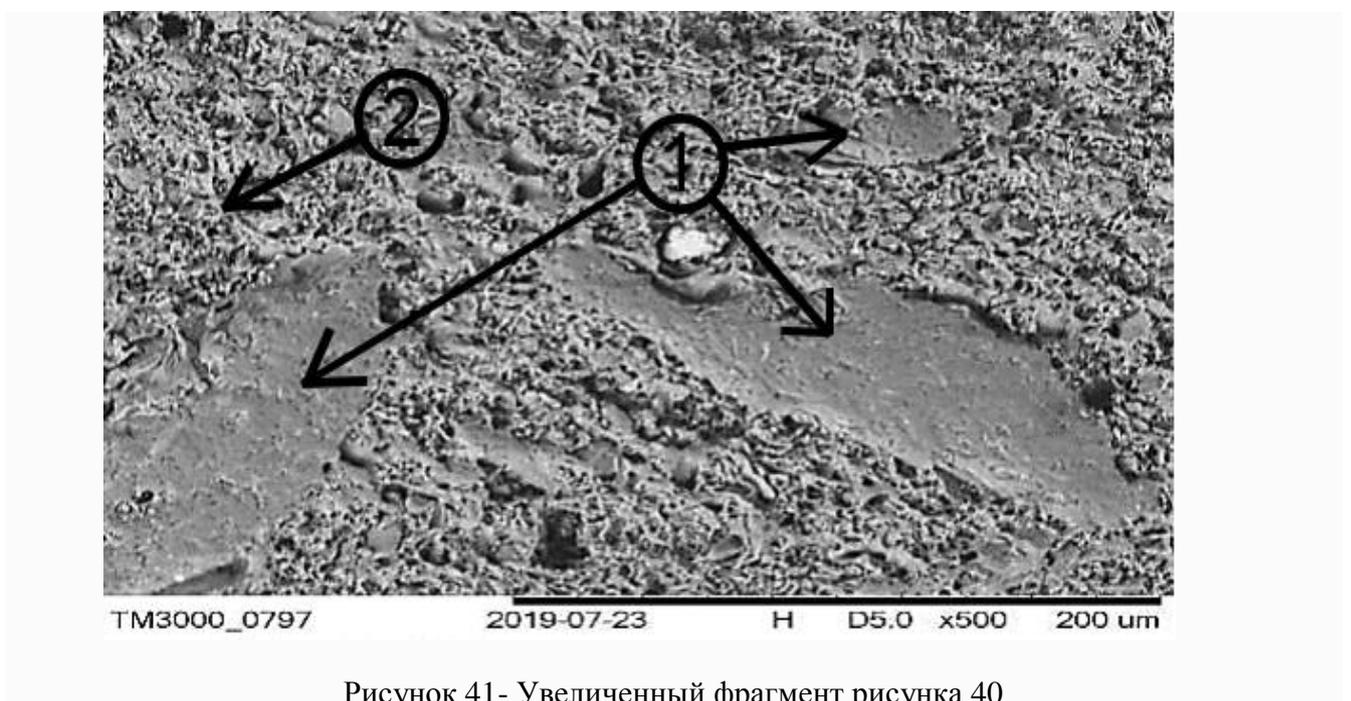
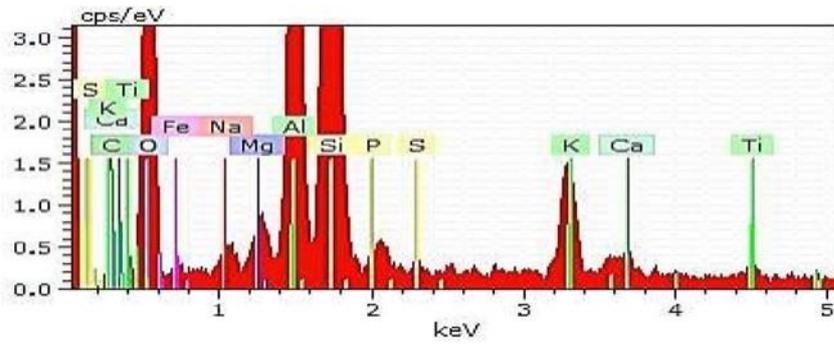
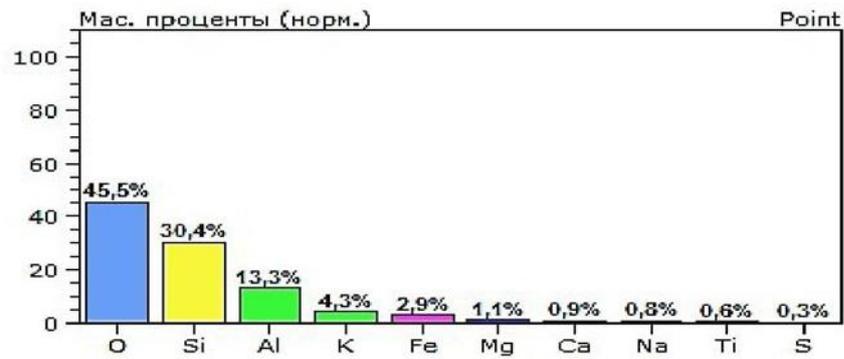


Рисунок 41- Увеличенный фрагмент рисунка 40

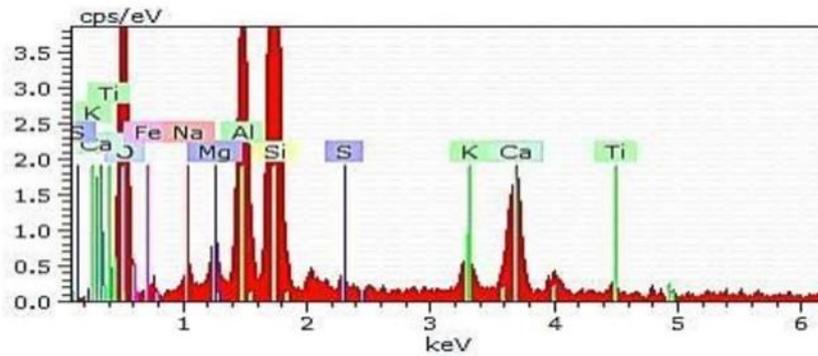
а



б



в



г

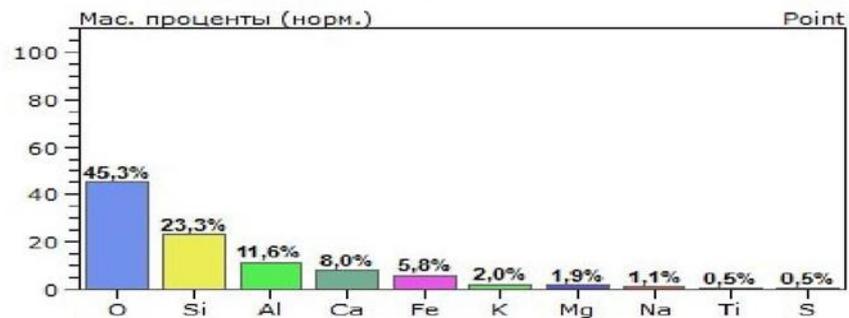


Рисунок 42- Спектр (а), гистограмма (б) элементов каркасного минерала; спектр (в), гистограмма (г) связующего

В соответствии с полученными результатами в структуре черепка на основе аргиллитовой глины присутствует значительное количество алюмосиликатов каркасного типа в виде альбита и ортоклаза, которые образуют непрерывный ряд твердых растворов. Они имеют достаточно низкую температуру плавления до 1200 °С, плотность около 2600 кг/м³, что позволяет получить высокую прочность материала.

Кроме того, большой интерес представляет расположение Fe₂O₃ в структуре черепка, так как содержание оксида железа в аргиллитовой глине значительно (более 5 %) и как установлено нашими исследованиями, он способствует образованию новой кристаллической фазы упрочняющего действия.

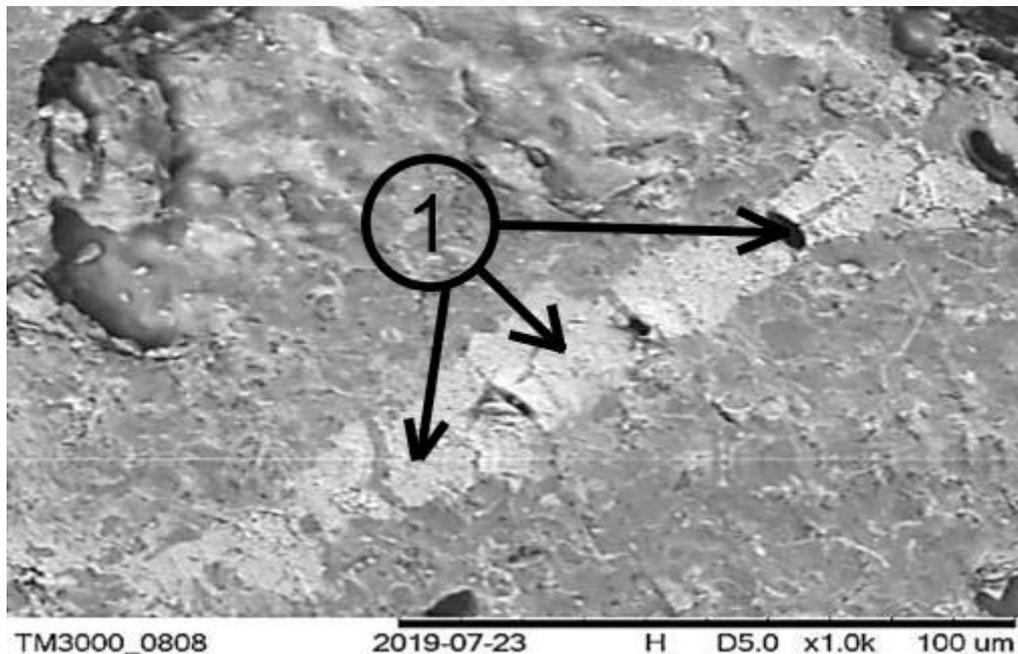


Рисунок 43 - Включение оксидов железа в алюмосиликатной матрице

Как видно из рисунка 43, оксид железа в аргиллитовой глине расположен отдельными областями, что более наглядно прослеживается на увеличенном фрагменте (рисунок 44).

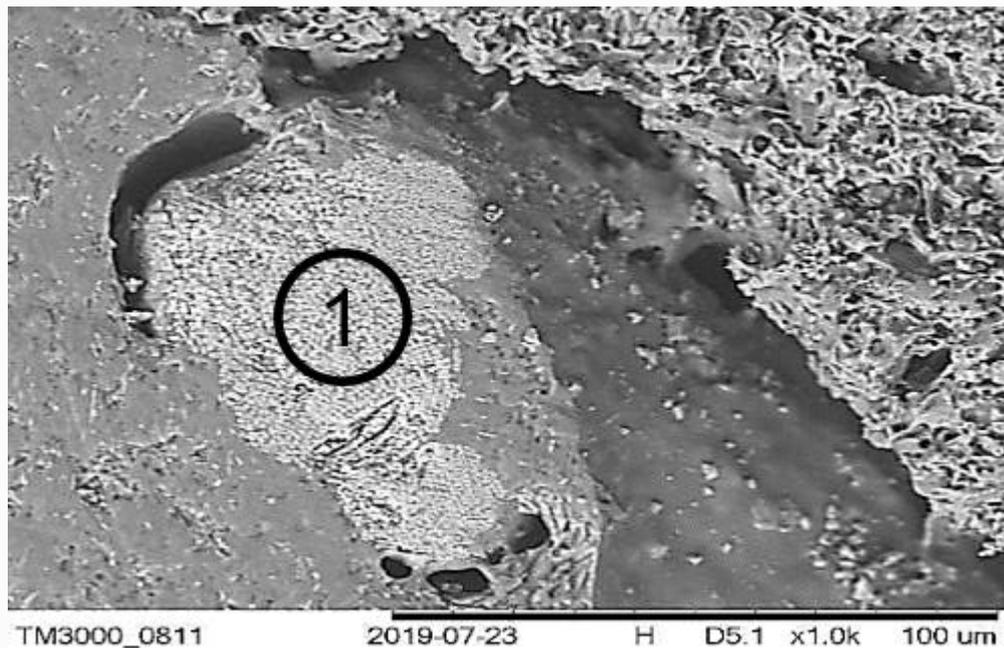


Рисунок 44- Увеличенный фрагмент с рисунка 43. Включения частиц оксидов железа в алюмосиликатной матрице

Таким образом, микроструктура образца на основе аргиллитовой глины, обожженной при температуре 1000 °С, представлена минералами каркасного типа непрерывного ряда твердых растворов альбита и ортоклаза, областей оксида железа и алюмосиликатной матрицы с небольшим количеством пор.

Полученный на основе аргиллитовой глины и ВКО материал состава Ао (х), обладающий полифункциональными свойствами, полученный в результате комплексной поризации исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 45).

Микроструктура образца на основе аргиллитовой глины (80 % по масс.) и ВКО (20 % по масс.), обожженного при температуре 1000 °С, полученного комплексным способом поризации, представлена минералами каркасного типа непрерывного ряда твердых растворов альбита и ортоклаза и кальций-железо алюмосиликатным связующим. Отличительной особенностью микроструктуры, образованной комплексной поризацией, т.е. одновременной термической и химической, является наличие отдельных пор диаметром до 400 нм, которые способствуют увеличению пористости, но снижают прочность материала.

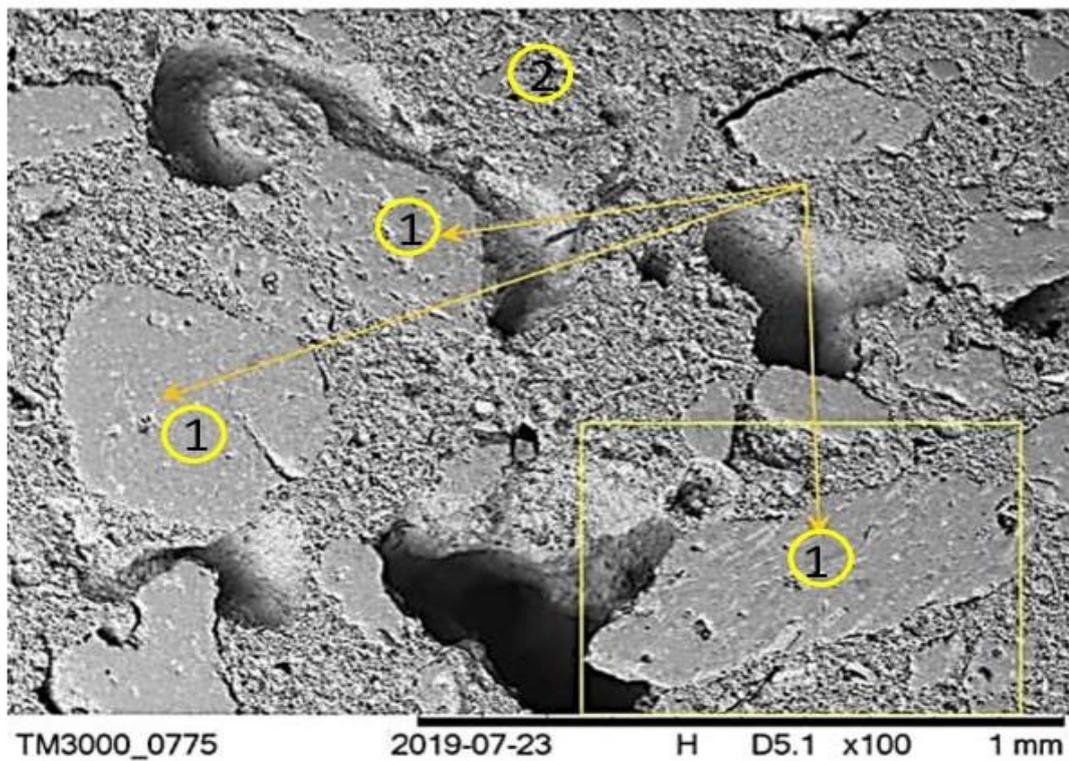
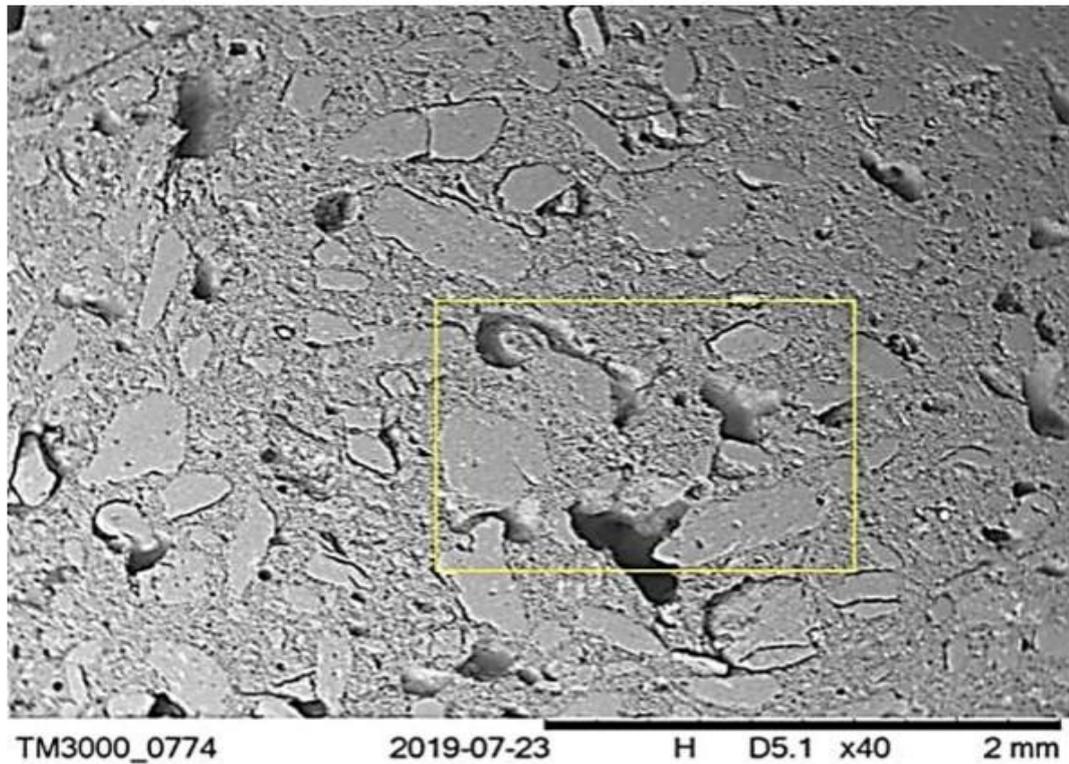


Рисунок 45 - СЭМ изображение разреза образца Ао(х) (полированный аншлиф)

Химический состав связующего приведен на рисунке 46.

Результаты исследований показывают, что в отличие от микроструктуры образца на основе только аргиллитовой глины, где в структуре

алюмосиликатного связующего находятся области с включениями частиц свободного оксида железа Fe_2O_3 , в структуре образца на основе этой глины и карбонатного материала, представленного ВКО, образуется железосодержащий твердый раствор.

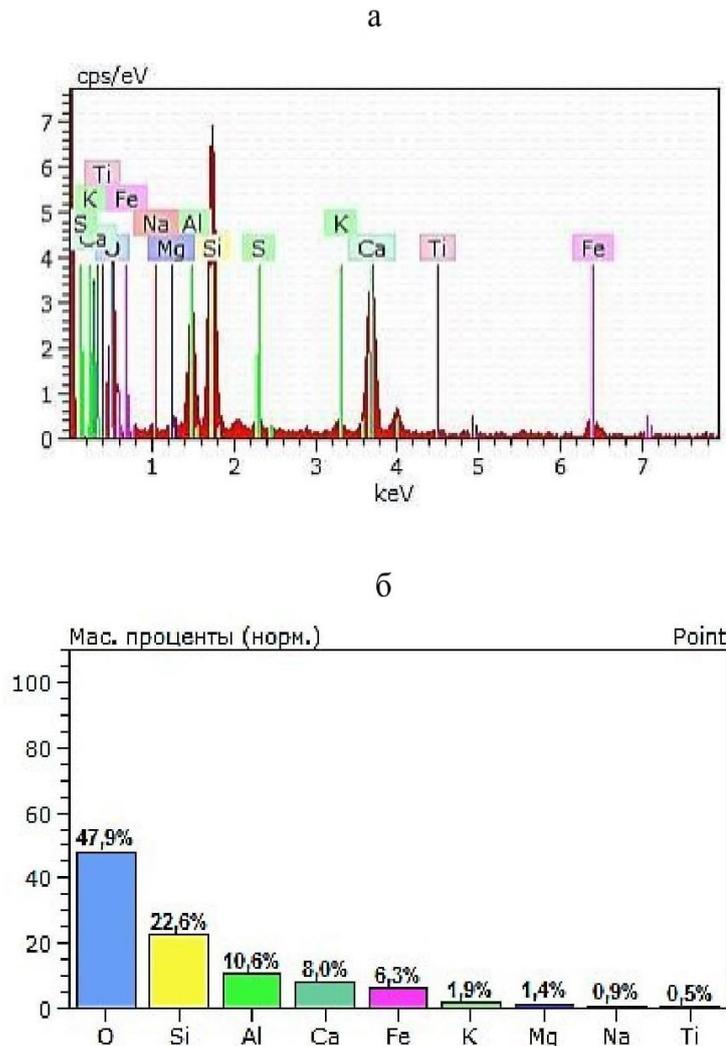


Рисунок 46 - Спектр (а) и гистограмма содержания (б) кальций-железо алюмосиликатного связующего

Согласно рентгенофазовым исследованиям (рисунок 33, 34), ЖТР представлен твердым раствором между геденбергитом и диопсидом состава $Ca(Mg_{0,41}Fe_{0,59})[Si_2O_6]$ с межплоскостными расстояниями d : 0,299; 0,290; 0,257; 0,253 нм. Такая структура способствует увеличению механической прочности. Возможность образования твердого раствора сложного состава связана с наличием в аргиллитовой глине щелочных оксидов, оксида железа, находящихся в природном сырье, а также за счет дополнительного количества

СаО при использовании природных и техногенных карбонатных материалов, что способствует образованию новых кристаллических фаз упрочняющего действия.

Наличие значительного количества в массе карбонатного материала, вводимого ВКО (до 50 % по масс.) позволяет получать эффективную низкоплотную керамику полифункционального назначения с плотностью менее 1400 кг/м^3 , пористостью 50 % и прочностью более 15 МПа.

4.5 Выводы

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. С помощью ортогонального плана двухфакторного эксперимента установлено оптимальное содержание армирующей добавки в виде отходов базальтового стекловолокна, соответствующее 1% по массе (сверх 100 масс.%) для обеспечения максимальной прочности композита при вводе ВКО в зависимости от способа поризации.

2. Получены закономерности в формировании структуры и свойств пористой керамики в зависимости от химико-минералогического состава глинистого сырья, что позволило выявить механизм образования новых кристаллических фаз в высококальциевом композите и адаптировать современное производство к использованию малокондиционных глин.

3. Установлена возможность использования малокондиционного аргиллитового глинистого сырья в качестве глинистой матрицы для получения керамики полифункционального назначения из-за наличия в ней значительного количества примесей алюмосиликатов калия и натрия и оксида железа, что обеспечивает получение материала с прочностью от 38 до 47 МПа при температурах обжига от 950 до 1050 °С.

4. Определено количества карбоната кальция в количестве 50% по масс., вводимого высококальциевым отходом топливной энергетики в аргиллитовой глине, обеспечивающим получение низкоплотной керамики с плотностью менее

1400 кг/м³ и механической прочностью более 15 МПа при низкотемпературном спекании.

5. С помощью комплекса физико-химических исследований термогравиметрическим, рентгенофазовым методами анализа и сканирующей электронной микроскопии установлена особенность формирования микроструктуры керамического материала в зависимости от вида глинистого сырья, карбонатного материала, а также макроструктуры, отличающейся количеством, размером и взаимным расположением пор, обеспечивающих теплоизоляционные свойства.

6. Выявлено, что наличие в аргиллитовой глине щелочных оксидов, находящихся в алюмосиликатах природного сырья, оксида железа, и ввод СаО высококальциевым отходом топливной энергетики способствует образованию кристаллических фаз упрочняющего действия, что позволяет разработать технологию керамического полнотелого кирпича полифункционального назначения.

5 ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭФФЕКТИВНОЙ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ И ТЕХНИКО- ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Результаты исследований, полученные при изучении влияния химико-минералогического состава глинистого сырья на формирование структуры и свойств эффективной керамики, получаемой за счет ввода в состав керамической массы высококальциевых отходов и различных способов поризации, позволили установить научно-технологические подходы, реализация которых возможна в условиях промышленного производства.

Основным результатом данных исследований является установление возможности использования в качестве глинистого сырья камнеподобной аргиллитовой глины, на основе которой прочностные свойства материала значительно выше из-за наличия в ее составе минералов - полевых шпатов, оксида железа, которые при обжиге совместно с карбонатными материалами обеспечивают получение одновременно пористой и прочной структуры. Прочность керамического композита обеспечивается формированием кальций-железо алюмосиликатного связующего, равномерно поризованного в результате процесса декарбонизации карбонатного природного или техногенного сырья.

Однако технологические свойства аргиллитов не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к глинистым материалам, прежде всего, по пластичности. Поэтому аргиллиты не могут использоваться в действующих производствах керамического кирпича пластического формования в качестве основного глинистого сырья.

В связи с этим для использования аргиллитов в качестве компонента шихты были проведены исследования с использованием владимировской глины и ВКО.

5.1 Разработка составов эффективной стеновой керамики на основе композиции глин и ВКО

С целью регулирования технологических и эксплуатационных свойств низкоплотной стеновой керамики были разработаны композиции (таблица 31) и

определены основные технологические и эксплуатационные свойства с содержанием отхода в количестве 30%, так как при использовании аргиллитов прочностные свойств даже при содержании 50% удовлетворяют необходимым требованиям. Сырьевые материалы просеивали через сито 0,5 мм, увлажняли до влажности 14...16%. Образцы формовали в виде кубиков размером 50x50x50 мм. Обжиг проводили при температуре 1000 °С с изотермической выдержкой в течение 1 часа.

Таблица 31- Свойства экспериментальных масс и образцов

№ состава	Содержание материала, % по массе			Коэффициент чувствительности к сушке	Пластичность, %	Показатели послеобжиговых свойств		
	Глина владимировская	Аргиллит замчаловский	ВКО			Пористость, %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности и на сжатие, МПа
К1	60,0	10,0	30,0	1,10	12,1	40,6	1310	9,8
К2	50,0	20,0		0,85	11,4	41,2	1300	11,0
К3	40,0	30,0		0,65	9,6	41,4	1300	14,2

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования композиции К3 для производства эффективной керамики.

На основе полученных результатов была разработана технология и проведены опытно-промышленные испытания на предприятии ООО «Маркинский кирпич» (приложение 1, 2) [149]. Результаты промышленных испытаний опытных образцов приведены в таблицах 32, 33.

Таблица 32- Физико-механические показатели изделий

Номер образца	Температура обжига, °С	Огне-вая усадка, %	Общая усадка, %	Водо-погло-щение, %	Порис-тость, %	Средняя плот-ность, кг/м ³	Предел прочно-сти на сжатие, МПа	Предел прочно-сти на изгиб, МПа
К3 (лабора-торные)	1000	0,45	6,05	28,2	41,4	1250	14,2	4,1
К3 (промыш-ленные)	1000	0,65	7,05	26,5	39,1	1280	16,0	4,0

Таблица 33 - Эксплуатационные свойства (среднее значение) экспериментального и заводского кирпича

Номер образца	Размер, мм	Вес, г	Пустотность	Средняя плотность, кг/м ³	Марка	Морозостойкость, количество циклов	Теплопроводность, Вт/(м·С)	
							Расчет	Эксперимент
Заводской кирпич	250x120x65	2600	Пустотелый	1450	125,150	75	0,65	0,36-0,4
КЗ (промышленный)	249x120x64 (1НФ)	2400	Полнотелый	1250	125	35	0,50	0,36

Расчетные значения коэффициента теплопроводности получили, пользуясь формулой Некрасова, которая показывает обратно пропорциональную зависимость средней плотности и теплопроводности величине пористости:

$$\lambda = 1,16 \sqrt{0,0196 + 0,22d^2} - 0,16.$$

Полученные расчетные данные свидетельствуют о том, что достаточно сложно сравнивать пустотелый и полнотелый кирпич из-за совершенно разной структуры и распределения в ней пор и направленных пустот в заводском кирпиче и равномерно распределенных в экспериментальном образце.

Результаты экспериментальных данных, полученные в соответствии с ГОСТ 530-2012 (приложение Г) по теплотехническим характеристикам для сплошных условных кладок, выполненных для керамических изделий приведены в таблице 34.

Теплотехнические характеристики кладки с применением пустотелых изделий приведены для кладки без учета заполнения технологических пустот раствором, что свидетельствует о том, что для этих изделий коэффициент теплопроводности будет выше приведенного в таблице [150].

Таблица 34 – Теплотехнические характеристики сплошных условных кладок

Кладка из камня и кирпича на цементно-песчаном растворе плотностью $\rho=1800$ кг/м ³	Средняя плотность изделия, ρ_0 , кг/м ³	Характеристика кладки в сухом состоянии		Массовое отношение влаги в кладке, %, при условии эксплуатации А*	Коэффициент теплопроводности, (Вт/(м·С)), при условии эксплуатации А
		Плотность в сухом состоянии, ρ_0 , кг/м ³	Теплопроводность, λ , Вт/(м·С)		
Кирпич пустотелый одинарный и утолщенный	1400	1480	0,41	1,0	0,49
Кирпич полнотелый одинарный и утолщенный	1600	1640	0,45	1,0	0,61
Кирпич полнотелый экспериментальный	1250	1280	0,30	1,0	0,36

*Эксплуатация А подходит для сухих помещений (влажность меньше 50%) и для районов, удаленных от морских берегов.

5.2 Технология производства эффективного керамического кирпича на ООО «Маркинский кирпич»

Настоящая работа проведена с целью определения пригодности аргиллита Замчаловского месторождения, расположенного в Октябрьском районе Ростовской области и высококальциевого отхода Новочеркасской ГРЭС для производства эффективного полнотелого керамического кирпича на основе владимировской глины. Для проведения полупромышленных испытаний сырьевые материалы были доставлены на предприятие ОП «Маркинский кирпичный завод» автотранспортом.

Предварительная подготовка сырья путем вылежки, перевалки, усреднения не проводилась. В основу полузаводских испытаний были взяты результаты исследований, приведенные в данной диссертационной работе (приложение).

Заводские испытания проводили по методикам, соответствующим нормативным документам: ГОСТ 21216-93 «Сырье глинистое. Методы анализа»; ГОСТ 7025-91 «Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости»; ГОСТ 8462-85 «Методы определения пределов прочности при

сжатию и изгибе»; ГОСТ 9169-21 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация». ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камни керамические».

Замчаловское месторождение аргиллитов расположено в Красносулинском районе Ростовской области на расстоянии 45 км от х. Маркин, в котором расположен ООО «Маркинский кирпич». Владимировский карьер глины расположен от предприятия приблизительно на таком же расстоянии. Высококальциевый отход, образующийся на Новочеркасской ГРЭС, расположен на расстоянии 45...50 км. Эти данные свидетельствуют о том, что затраты на привоз сырьевых материалов не увеличатся.

На месторождении замчаловского аргиллита имеется около 3 млн. тонн отсева аргиллитов, образовавшихся при производстве керамзита фракции менее 10 мм, что может использоваться в производстве керамического кирпича.

Для производства эффективного полнотелого кирпича технологическая схема его получения на предприятии соответствует поставленной задаче, в связи с чем, полупромышленные испытания проводили без изменения существующей на предприятии технологии.

Основные технологические стадии производства включают дозирование, первичное дробление глинистых материалов, грубое дробление шихты, смешивание с увлажнением, тонкое измельчение, смешивание с доувлажнением, формование, резка бруса, сушка, обжиг, сортировка и упаковка. В отличие от заводской технологии опытно-промышленные испытания не включали стадию вылеживания массы.

При проведении опытно-промышленных испытаний (приложение 1), подробно описаны все технологические этапы производства керамического кирпича на основе шихты, состоящей из глины владимировской-40%, аргиллита замчаловского-30%, высококальциевого отхода топливной энергетики Новочеркасской ГРЭС-30%, определены технологические параметры производства на каждом его этапе.

Технологическая схема производства приведена на рисунке 47.

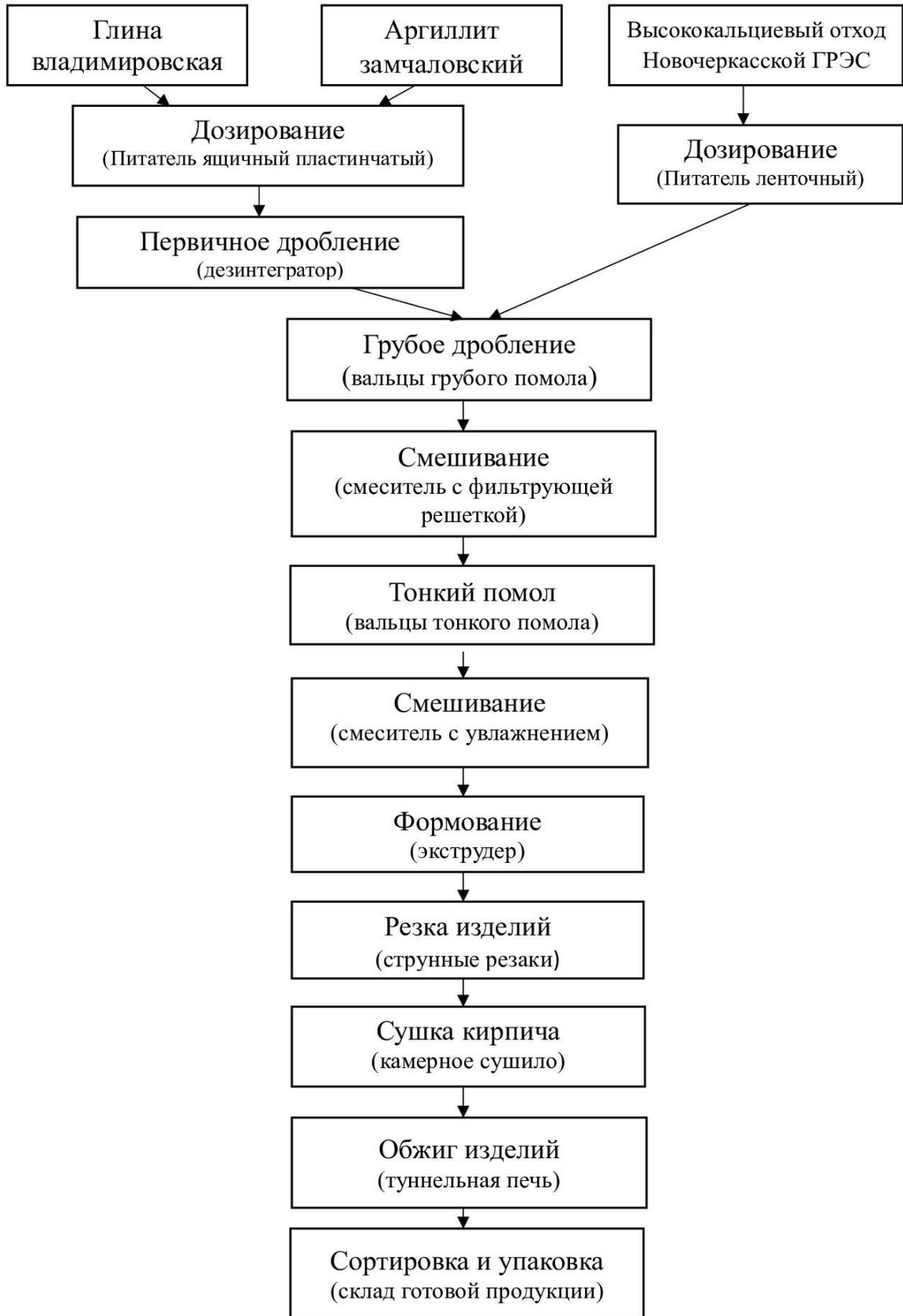


Рисунок 47 - Аппаратурно-технологическая схема производства эффективного керамического кирпича

5.3 Анализ основных экономических показателей при внедрении технологии эффективной стеновой керамики на ООО «Маркинский кирпич» и энергоэффективность ее использования

На предприятии ООО «Маркинский кирпич» производится керамический пустотелый кирпич различных размеров 1,0, 1,4 НФ, который характеризуется марками М 125, 150, морозостойкостью F 50 и более, водопоглощением 6-12%, пустотностью 40-%, коэффициентом теплопроводности 0,46 - 0,58 Вт/м°C.

За период 2022 года основные показатели эффективности работы предприятия представлены в таблицах 35, 36.

Таблица 35- Анализ материальных затрат

Виды материальных затрат	Ед. изм.	Отчетный период
Материалы основные	тыс. руб.	857855
Материалы вспомогательные	тыс. руб.	358589
Топливо нетехнологическое	тыс. руб.	19562
Энергия нетехнологическая	тыс. руб.	30758
Итого	тыс. руб.	1167765

Прибыль от продажи продукции в целом по предприятию зависит от следующих факторов: объема реализации продукции, ее структуры, себестоимости и среднего уровня цен реализации [151].

Как видно из данных таблицы 35, за отчетный период на основные материалы потрачено 857855 тыс. руб. на всю номенклатуру выпускаемых изделий. Если предположить, что эффективный керамический кирпич будет производиться в количестве 10% от общего объема выпускаемой продукции, а условно затраты на основные материалы для данной продукции могут сократиться на 30...40%. Это в материальном выражении составит

$$857855 \cdot 10/100 = 85785,5 \text{ тыс. руб.};$$

$$85785,5 \cdot 60/100 = 51471,3 \text{ тыс. руб.}$$

Таблица 36 - Анализ финансового результата от продаж продукции, работ, услуг (тыс. руб.), в том числе при производстве эффективного керамического кирпича

Показатели	Ед. изм.	Отчетный год 2022 г.	При производстве эффективного керамического кирпича
Объем выполненных работ (услуг)	тыс. руб.	4523699	4523699
Себестоимость	тыс. руб.	4956999	4922684,8
Численность ППП	чел.	107	107
Производительность труда рабочих	тыс. руб./чел.	4561	4561
Валовая прибыль	тыс. руб.	256 703	-
Рентабельность предприятия	%	19,3	-
Среднегодовая стоимость основных средств	тыс. руб.	1699714	-
Фондоотдача	руб.	4,15	-
Рентабельность основных фондов	%	11,5	-
Среднемесячная заработная плата 1 работника	руб.	45648	45648
Рентабельность продаж	%	4,62	-
Прибыль до налогообложения	тыс. руб.	248658	311123,7
Текущий налог на прибыль	тыс. руб.	69992	80521,7
Чистая прибыль	тыс. руб.	196289	230602

Чистая прибыль от внедрения технологии составляет 34314200 руб. в год.

Полученные результаты свидетельствуют об экономической эффективности, которая связана с использованием в качестве сырьевых материалов отходов различных производств и малокондиционного сырья в количестве 60%.

Однако значительный интерес представляет энергоэффективность использования эффективного кирпича, которая заключается во влиянии теплопроводности на теплосоппротивление материала.

В строительстве применяют материалы с низкой теплопроводностью и, соответственно, высоким теплосоппротивлением для лучшего сохранения тепла. Эти показатели связаны с расходом керамического кирпича для обеспечения необходимых показателей теплосоппротивления, установленных для всех регионов России. При использовании многослойной конструкции теплосоппротивление считается как сумма теплосоппротивлений каждого слоя, в случае применения одного материала – его теплосоппротивление будет теплосоппротивлением всей конструкции и будет зависеть от толщины слоя данного материала. Сравнительные данные по расчету толщины кладки при использовании заводского и экспериментального кирпича приведены в таблице 37.

Таблица 37- Расчет теплосоппротивления стены толщиной 0,37 м (1,5 кирпича 1НФ).

Кладка из камня и кирпича на цементно-песчаном растворе плотностью $\rho=1800 \text{ кг/м}^3$	Коэффициент теплопроводности, $(\text{Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C}))$,	Кирпичная кладка на цементно-песчаном растворе, плотность 1800 кг/м^3	Теплосоппротивление стены толщиной 0,37 м, $(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт})$
Кирпич пустотелый одинарный и утолщенный	0,41	0,49	0,75
Кирпич полнотелый одинарный и утолщенный	0,45	0,61	0,61
Кирпич полнотелый экспериментальный	0,30	0,36	1,03

Для достижения показателя теплосоппротивления стены из кирпича пустотелого одинарного и утолщенного в $1,03 \text{ (м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт})$ необходимо осуществлять его кладку в 2 кирпича (0,51 м), что существенно увеличивает затраты на строительство зданий и сооружений как для индивидуального малоэтажного, так и промышленного строительства и свидетельствует об экономической целесообразности использования разработанной ресурсо- и энергоэффективной технологии в производстве стеновой керамики.

5.4 Выводы

Результаты опытно-промышленной апробации позволили сделать следующие выводы:

1. Для проведения опытно-промышленных испытаний на ООО «Маркинский кирпич» разработан экспериментальный состав, удовлетворяющий требованиям по технологическим и эксплуатационным свойствам, содержащий 30% ВКО, 30% аргиллитовой глины, 40% владимировской глины и аппаратурно-технологическая схема, апробированная в условиях промышленного производства.

2. Установлена пригодность аргиллита Замчаловского месторождения, расположенного в Октябрьском районе Ростовской области и высококальциевого отхода Новочеркасской ГРЭС для производства эффективного полнотелого керамического кирпича на основе владимировской глины.

3. Теплотехнические характеристики кладки керамического полнотелого кирпича экспериментального состава, при условии эксплуатации А, свидетельствует о том, что полученный коэффициент теплопроводности 0,36 (Вт/(м ·С) соответствует эффективным изделиям.

4. Экономическая целесообразность применения разработанной ресурсо- и энергоэффективной технологии стеновой керамики связана с использованием в качестве сырьевых материалов высококальциевых отходов топливной энергетики и малокондиционного аргиллитового сырья в количестве 60%, что при условии производства керамического кирпича разработанного состава в количестве 10% от общего объема выпускаемой продукции и снижении затрат на основные материалы на 30...40% позволит получить прибыль 34314200 руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Разработаны теоретические и технологические основы ресурсосберегающей технологии эффективной стеновой керамики полифункционального назначения, позволяющие адаптировать современное керамическое производство к использованию малокондиционного глинистого сырья и техногенных высококальциевых материалов топливной энергетики.

Установлены эффективные способы управления фазообразованием и свойствами низкоплотной стеновой керамики на основе традиционного и малокондиционного глинистого сырья и кальцийсодержащих техногенных материалов и механизм образования новых кристаллических фаз, обеспечивающих упрочнение ее структуры.

Выявлено, что наличие в аргиллитовой глине значительного количества примесей в виде оксидов щелочных и щелочесодержащих оксидов и оксида железа позволяет использовать ее для получения стеновой керамики с прочностью от 38 до 47 МПа за счет формирования в структуре алюмосиликатов кальция и кристаллических фаз типа железосодержащего твердого раствора ге-денбергита.

Определено количество высококальциевого отхода (до 50% по массе) в аргиллитовой глине, что обеспечивает получение эффективной керамики с плотностью 1250 кг/м³, пористостью 50% и механической прочностью более 15 МПа.

С помощью комплекса физико-химических исследований термогравиметрическим, рентгенофазовым методами анализа и сканирующей электронной микроскопии установлена особенность формирования микроструктуры керамического материала в зависимости от вида глинистого сырья, карбонатного материала, а также макроструктуры, отличающейся количеством, размером и взаимным расположением пор, обеспечивающих теплоизоляционные свойства.

Разработан технологический регламент производства эффективной керамики полифункционального назначения, который апробирован на предприятии

ООО «Маркинский кирпич» с использованием существующего оборудования и корректировкой показателей технологического процесса при использовании высококальцевого отхода топливной энергетики и аргиллитовой глины Замчаловского месторождения, проведены опытно-промышленные испытания на предприятиях ООО «Маркинский кирпич», Ростовская область, ООО «Стандарт-Керамик», Кабардино-Балкарская республика.

Новые научно обоснованные технологические решения и разработки по получению эффективной стеновой керамики, обеспечивающие получение керамического кирпича с полифункциональными свойствами могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству строительной керамики; подготовки бакалавров и магистров по направлениям «Химическая технология», «Строительство».

Перспективы дальнейших исследований связаны с расширением сырьевой базы в производстве строительной керамики за счет применения малокондиционного глинистого сырья и утилизации техногенных высококальцевых отходов других отраслей промышленности, при использовании установленных в данной работе закономерностей в упрочнении структуры материала формированием новых кристаллических фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства РФ от 10.05.2016 г. № 868-р (ред. от 23.11.2016) «О Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года» [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_197766.
2. Семёнов, А.А. Российский рынок керамического кирпича. Тенденции и перспективы развития/ А.А. Семёнов // Строительные материалы. - 2020.- № 12.- С. 4–5.
3. Семёнов, А.А. Итоги развития российского рынка стеновых материалов в 2021 г. / А.А. Семёнов // Строительные материалы. -2022.- № 3. -С. 44–45.
4. Zhu, M. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass/. M. Zhu, Z. Li, H. Wang, L. Liu, Z. Zhang, R. Ji// Construction and building materials. -2016. - Т 112. - С. 398-405.
5. Ji,R. Umerical modeling and experimental study of heat transfer in ceramic fiberboard1 department of energy and resources engineering, college of engineering/ R. Ji, Z. Zhang, L. Liu X. Wang // Peking university. - 2014.-№ 4.- С. 411-421.
6. Yatsenko, E.A. Application of mathematical modeling for studying the strength properties of foamed slag glass / E.A.Yatsenko, V.A. Smoliy, A.S. Kosarev N.A. Vilbickay // Glass and ceramics. - 2011. - Vol. 68 (3-4). - P. 91-94.
7. Yatsenko, E.A. Investigation of the factors influencing the properties and structure of foamed slag glass/ E.A. Yatsenko, A.P. Zubekhin, B.M. Goltsman, V.A. Smoliy // Glass and ceramics. - 2014. - Vol. 71 (3-4). - P. 111-114.
8. Huo, W. Ceramic particle-stabilized foams emulsions with uv light response and further synthesis of ceramic capsules/ W.Huo, X. Zhang, K.Gan, H.Li, S.Yan, Y.Chen , J.Yang //Chemical engineering journal.- 2019. -Т 360.- С. 1459-1467.
9. Орлов, Д.Л. Пеностекло - эффективный теплоизоляционный материал/ Д.Л. Орлов // Стекло мира. - 1999. - № 4. - С. 66-68.

10. He, J. Ultra-low thermal conductivity and high strength of aerogels fibrous ceramic composites/ J. He, X. Li, D. Su, H. Ji, X. Wang//Journal of the european ceramic society.- 2016. - № 6.- С. 1487-1493.
11. Li, Z. Preparation and characterization of glass–ceramic foams with waste quartz sand and coal gangue in different proportions/ Z. Li, Z. Luo, X. Li, T. Liu, L.Guan, T. Wu, A. Lu. //Journal of porous materials. -2016.- № 1.- С. 231-238.
12. **Яценко, А.И.** Низкоплотная энергоэффективная керамика полифункционального назначения как альтернатива теплоизоляционным материалам/ А.И. Яценко, Н.Д. Яценко //Современные прикладные исследования: материалы пятой национальной научно-практической конференции, 17–19 марта 2021 г., г. Шахты. / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2021. – С. 388-393.
13. Хузагарипов, А.Г. Регулирование структуры сырца при производстве пенокерамики комплексными стабилизаторами/ А.Г.Хузагарипов, М.Г. Габидуллин // Академические чтения РААСН. - 2006.- №9.
14. Патент России, №:2235698. Сырьевая смесь и способ изготовления легковесной керамики/ Косых, А.В., Лохова Н.А., Макарова И.А; опубл. 10.09.2004.
15. Яценко, Н.Д. Исследование влияния армирующих добавок на свойства и структуру пористой керамики / Н.Д. Яценко, **А.И. Яценко**, Н.А. Вильбицкая, О.И. Сазонова // Современные прикладные исследования : материалы четвертой национальной научно-практической конференции, 16–18 марта 2020 г., г. Шахты / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. - Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2020. - С. 442-447.
16. Ананьев, А.И. Теплотехнические свойства и морозостойкость кирпича в наружных стенах зданий/ А.И. Ананьев, В.П. Можаяев, Е.А. Никифоров, В.П. Елагин // Строительные материалы. -2003. -№ 7. -С. 14–16.

17. Клафт, Т. Поризованная керамика на русском рынке и энергосберегающий потенциал при ее производстве/ Т. Клафт, В.К. Белоусов // Строительные материалы. -2009. -№ 4. -С. 54–57.
18. Кац, С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы /С.М. Кац.- М.: Металлургия, 1981.-232 с.
19. Li,С. Mullite whisker reinforced porous anorthite ceramics with low thermal conductivity and high strength / С. Li, С.Вian ,У.Нan, С.-А.Wang, L.An, //Journal of the European Ceramic Society. -2016. - № 3. -С. 761-765.
20. Каганер М.Г. Тепловая изоляция в технике низких температур/ М.Г. Каганер.- М.: Машиностроение, 1966. - 275 с.
21. Гузман, И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика / И.Я. Гузман.- М.: Металлургия, 1971.- 208 с.
22. Кащеев Н.Д. Волокнистые огнеупорные материалы / Н.Д.Кащеев, Н.К. Стрелов.-Екатеринбург: УПИ, 1992.-88 с.
23. Основы процессов получения фильтров и мембранных материалов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.physicedu.ru/phy-2619.html>. Дата обращения: 10.12.2017.
24. Мембраны и их назначение [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://diplomba.ru/work/130748>. Дата обращения: 10.12.2017.
25. Научные основы технологии и применения керамических мембран [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dissercat.com/content/nauchnye-osnovy-tekhnologii-i-primeneniya-keramicheskikh-membran>. Дата обращения: 15.12.2017.
26. **Яценко А.И.** Пористые керамические материалы для фильтрации воды/ А.И. Яценко, Е.И. Онопко, С.П. Безниско, А.А. Чумаков, В.В. Малушко// Студенческая научная весна - 2016 : материалы регион. науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. - Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2016. - С. 175.

27. Гузман И.Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур, свойства и применение / И.Я. Гузман// Стекло и керамика. – 2003. - №9. -С. 28-31.
28. Rice, R.W. Porosity of ceramics/ R.W. Rice - М.: Materials engineering. New York, Marcel Dekker, Inc., 1998. -539 pp.
29. Августиник, А.И. Керамика/ А.И. Августиник. - М.: Стройиздат, 1975. - 592 с.
30. Красный, Б.Л. Исследование влияния химического состава алюмосиликатной связки на физико-технические свойства пористой проницаемой керамики / Б.Л. Красный, В.П. Тарасовский, А.Б. Красный// Новые огнеупоры. -2011. -№ 11.- С. 41 – 44.
31. Полубояринов, Д.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. - М.: Стройиздат, 1972. -346 с.
32. Асланова, М.С. Новые виды стеклянных волокон/ М.С. Асланова// ВХО им. Д.И. Менделеева. - 1975. - № 2. - С.191-197.
33. Красулин, Ю.Л. Волокнистые и дисперсионно-устойчивые композиционные материалы / Ю.Л. Красулин, - М.: Наука, 1976.- 182-187с.
34. Горлов, Ю.П. Огнеупорные и теплоизоляционные материалы / Ю.П. Горлов, И.Ф. Еремин, Б.У. Седунов. - М.:Стройиздат, 1976.-192 с.
35. Патент на изобретение RU 2691207 С1, заявка № 2017145918 от 26.12.2017. Способ получения пористой керамики с бимодальным распределением пористости/ Буяков А.С., Буякова С.П., Кульков С.Н; опубл. 11.06.2019.
36. Смолин, А.Ю., Еремина Г.М., Коростелев С.Ю. Зависимость механических свойств керамики с бимодальным распределением пор по размерам от пористости на разных масштабных уровнях/ А.Ю. Смолин, Г.М., Еремина, С.Ю. Коростелев // Известия вузов. Физика. - 2019. - № 8 (740). -С. 128-136.
37. Казьмина, О.В. Влияние кристаллической фазы межпоровой перегородки на прочность стеклокристаллического пеноматериала / О.В. Казьмина В.И. Верещагин, Б.С. Семухин, А.В. Мухортова, Н.А. Кузнецова //Известия вузов. Физика. -2011.- № 11-3. -С. 238-241.

38. Ивлева, И.А. Комплексная оценка влияния минералогического состава глин и стеклопористого компонента на теплопроводность и морозостойкость теплоэффективной стеновой керамики/ И.А. Ивлева, О.А. Панова// Стекло и керамика. -2019.- № 8.- С. 22-27.
39. Селиванов, Ю.В. Составы и свойства керамических теплоизоляционных строительных материалов из масс низкотемпературного вспенивания на основе глинистого сырья/ Ю.В. Селиванов, А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, Е.В. Логинова, Н.Н. Королькова // Инженерно-строительный журнал. - 2012.- № 3 (29). - С. 35-40.
40. Абдрахимова, Е.С. Фазовый состав теплоизоляционных материалов, полученных из углеродсодержащих отходов / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов //Химия твердого топлива. -2014.- № 4.- С. 52–58.
41. Пат. 2440312 РФ. Композиция для производства пористого заполнителя/ Абдрахимова Е.С., Рощупкина И.Ю., Абдрахимов В.З., Куликов В.А. Б.И. 2012. № 2. С. 3.
42. Патент на изобретение RU 2379258 С1, заявка № 2008115721/03 от 21.04.2008. Способ изготовления конструкционно-теплоизоляционной строительной керамики и состав для ее изготовления/ Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Ревва И.Б; опубл 20.01.2010.
43. Монтаев, С.А. Разработка составов керамических масс для получения теплоизоляционно-конструкционной стеновой керамики/С.А. Монтаев, А.Т. Таскалиев, Н.Б. Адилова, Н.С. Монтаева, А.С. Монтаева, Е.М. Онаев, Ч.А. Кошалаков // Новости науки Казахстана. - 2014. -№ 2 (120). - С. 156-162.
44. Столбоушкин, А.Ю. Необходимость повышения эффективности керамических материалов с матричной структурой для наружных стен зданий/ А.Ю. Столбоушкин, Е.В. Истерин, О.А. Фомина // Строительные материалы. - 2022.
45. Stolboushkin, A.Y. Phase composition of the core–shell transition layer in a construction ceramic matrix structure made from non-plastic raw material with clay additives/ A.Y. Stolboushkin, O.A. Fomina, V.I. Vereshchagin // Glass and Ceramics. - 2019. - № 1-2.- С. 16-21.

46. Габидуллин, М.Г. Моделирование структуры черепка эффективной стеновой керамики, полученной путем регулирования ее пористости введением выгорающих добавок/ М.Г. Габидуллин, Р.З.Рахимов, В.П. Морозов// Сб. трудов годовичного собрания РААСН «Ресурсо- и энергосбережение как мотивация творчества в архитектурно-строительном процессе». - 2003. - С. 362-366.
47. Завадский, В.Ф. Поризованная строительная керамика/ В.Ф. Завадский, Н.Б. Путро, Ю.С. Максимова // Строительные материалы. -2004.- №2. - С. 21-22.
48. Дятлова, Е.М. Тугоплавкие теплоизоляционные материалы, полученные способами пено- и газообразования / Е.М. Дятлова, С.А. Гайлевич, Г.Я. Миненкова, С.Л. Радченко // Стекло и керамика. - 2002. - № 2. - С. 20 - 23.
49. Королев, Е.В. Исследование влияния характеристик глинистого сырья на свойства пен в технологии пеностеклокерамических материалов / Е.В. Королев, В.А. Береговой, А.М. Береговой// Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. - 2012. - № 28 (47). - С. 214-219.
50. Хузагарипов, А.Г. Отработка технологических приёмов при производстве пенокерамики на основе сырьевой базы республики Татарстан / А.Г. Хузагарипов, М.Г. Габидуллин // Известия КГАСУ. – 2007.- №1(7). - С.67-70.
51. Гузман, И.Я. Химическая технология керамики. Учеб. пособие /Под ред. проф. И.Я. Гузмана. - М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2012. - 498 с.
52. Семченко, Г.Д. Теплоизоляционные материалы: Учеб. Пособие/ Г.Д. Семченко. - Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. -285 с.
53. Sun, Y. Formation and phase transformation of aluminide coating prepared by low-temperature aluminizing process/ Y. Sun, J. Dong, B. Dou, P. Zhao // Surface and Coatings Technology. -2017. -Т. 330. - С. 234-240.
54. Martinson, K.D. Solution combustion assisted synthesis of ultra-magnetically soft lizntimn ferrite ceramics/ K.D.Martinson, L.A. Lebedev,V.I. Popkov., V.E. Belyak., D.D. Sakhno, A.A. Ivanov, I.B. Panteleev, L.A.Nefedova // Journal of Alloys and Compounds.- 2022.- Т. 894.- С. 162554.

55. Гвоздь, В.С. Влияние механоактивизации низкосортного глинистого сырья на качество строительной керамики / В.С. Гвоздь // Вестник Сумского национального аграрного университета. - 2013. - № 8. - С. 24-35.
56. Никифорова, Э.М. Фазовые превращения в системах полиминеральное глинистое сырье – примеси – минерализатор / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. - 2012. - № 3. - С. 119.
57. Yatsenko, N.D. Role of the Liquid Phase in the Formation of the Phase Composition and Characteristics of Structural Cladding Ceramics / N.D. Yatsenko, N.A. Vilbitskaya, **A.I. Yatsenko** //Materials Science Forum. -2021. - Vol. 47 (1): Glass Physics and Chemistry. - P. 56-61.
58. Евтушенко, Е.И. Композиционные материалы с использованием стабилизированного глинистого сырья / Е.И. Евтушенко, О.К. Сыса, О.В. Ляшенко, О.Б. Поливанова, Ю.В. Никонова // Огнеупоры и техническая керамика. - 2013. - № 10. - С. 44-47.
59. Chernyak, L.P. Structure formation and properties of clay systems containing mineralizers / L.P. Chernyak, G.Z. Komskii, A.V. Khrundzhe // Glass and Ceramics. - 1981. - № 12. - С. 602-60.
60. Дьяконова, Е.В. Исследование процесса кристаллизации порообразователя для создания керамики с проницаемой пористостью/ Е.В. Дьяконова, Н.А. Романенкова, К.С. Камышная // в сборнике: химия и химическая технология в ххi веке. Материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. Томский политехнический университет. - 2018. - С. 63-64.
61. Яценко, Н.Д. Управление процессами структуро- и фазообразования при разработке низкотемпературных технологий на основе глиносодержащего сырья/ Н.Д. Яценко, Н.А. Вильбицкая, В.М. Чернышов, С.Г. Закарлюка, **А.И. Яценко** // Стекло и керамика. – 2016. –№ 12. – С. 14-17.

62. Wu, L. Fabrication and properties of porous anorthite/mullite ceramics with both high porosity and high strength/ L. Wu, C. Li, J. Yang, H. Li // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. - 2019. - № 6.- С. 2197-2205.
63. Богомазова, Е.В. Получение пористой алюмосиликатной керамики с использованием отходов производства / Е.В. Богомазова, Б.Б. Калиниченко, Н.С. Костюков, Б.Г. Щекина, Т.Б. Макеева // *Стекло и керамика*. - 2011. - № 7. - С. 22 – 24.
64. Котляр, В.Д. Особенности глинистых опок как сырья для стеновой керамики/ В.Д. Котляр, Д.И. Братский // *МГСУ*. - 2009. - № 4. - С. 142-147.
65. Ашмарин, А.Г. Керамические стеновые материалы на основе цеолитсодержащего глинистого сырья/ А.Г. Ашмарин, Н.И. Наумкина, А.М. Губайдуллина, В.Г. Ласточкин // *Строительные материалы*. - 2010. - № 4. - С. 44-46.
66. Пилипенко, А.С. Теплая керамика на основе местного сырья Республики Каракалпакстан/ А.С. Пилипенко, М.Б. Каддо, М.О. Асаматдинов, Б.Б. Турганбаев // *Строительные материалы*. - 2022. - № 11.- С. 86–91.
67. Иващенко, Ю.Г. Глиносодержащие строительные композиты на основе химически активированного сырья и органических связующих / Ю.Г. Иващенко, Р.Т. Мамешов, К.К. Мухамбеткалиев // *Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки*. - 2018. - № 3.- С. 185-193.
68. Мавлянов, А.С. Спекание керамического материала на основе механоактивированного глинистого сырья / А.С. Мавлянов, Э.К. Сардарбекова // *Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук*. - 2017. - № 1-4. - С. 70-77.
69. Yatsenko, E.A. Application of mathematical modeling for studying the strength properties of foamed slag glass / E.A. Yatsenko, V.A. Smoliy, A.S. Kosarev, N.A. Vilbitskaya // *Glass and ceramics*. - 2011. - Vol. 68 (3-4). - P. 91-94.
70. Леонович, С.Н. Использование щелочной активации для получения пористого стеклокерамического материала из глинистого сырья / С.Н. Леонович, Д.В. Свиридов, А.Л. Беланович, Л.С. Карпушенкова, С.А. Карпушенков, Л.В. Ким //

Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. - 2020. - № 2 (43). - С. 132-140.

71. Grushko, I.S. Ways of formation and features of development of the crystal phase in amorphous material (a review)/ I.S. Grushko // Glass Physics and Chemistry. - 2020. - № 6. - С. 549-561.

72. Ивлева, И.А. Теплоэффективная стеновая керамика с микроармированной пористой структурой: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.23.05 / Ивлева Ирина Анатольевна. – Белгород, 2008. – 18 с.

73. Патент России № 2361847. Сырьевая смесь для производства легкого огнеупорного фибробетона / Перфилов В. А., Алаторцева У. В., Агеев Ю. С., Митяев С. П., Тюрин А. А; опубл. 2009. Бюл. № 20.

74. Vichaphund, S. Utilization of basalt fibers as a raw material for clay ceramic production / S. Vichaphund, K. Somton, T. Wonglom, M. Rodchom // Atong D. Ceramics - Silikaty. - 2016. - № 1. - С. 72-76.

75. Мальков, Л.Б. Применение волокнистых материалов в дорожном строительстве и для других целей / Л.Б. Мальков, А.В. Генис и др. // Обзорная информация НИИТЭХИМ. -1983. – С. 47.

76. **Яценко, А.И.** Применение стекловолокна для упрочнения керамического пористого композита / А.И. Яценко, Н.А. Вильбицкая // Строительство и архитектура. – 2022. – Т.10, № 2. – С. 26-30.

77. Рабинович, Ф.Н. Стойкость базальтовых волокон в среде гидратирующих цементов/ Ф.Н. Рабинович, В.Н. Зуева, Л.В. Макеева // Стекло и керамика. - 2011. - №12. - С.12-14.

78. Моргун, Л.В. Механизм формирования пониженной проницаемости в фибробетонах слитной и ячеистой структур/ Л.В. Моргун // Вестник БГТУ.-2003.- №4.-С.84.

79. Богусевич, Г.Г. Использование техногенного сырья для получения композиционных вяжущих / А.С. Милькина, Д.М. Сопин, В.А. Богусевич// Инновационные методы проектирования строительных конструкций зданий и

сооружений. Сборник научных трудов Всероссийской научно-практической конференции. Юго-Западный государственный университет. - 2019. - С. 38-41.

80. Лесовик, Р.В. Фибробетон на техногенном песке КМА и композиционных вяжущих для промышленного и гражданского строительства / Р.В. Лесовик, С.А. Ключев, А.В. Ключев, Н.В. Калашников, А.В. Гинзбург // Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2013. - С. 124.

81. Керамическая масса. Пат. 2725204 Российская Федерация /**А.И. Яценко**, Н.А. Вильбицкая, Н.Д. Яценко, Л.Д. Попова: МПК С04В 33/138 (2006.01), С04В 33/00 (2006.01)/ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова. - № 2019110531; заявл. 09.04.2019; опубл. 30.06.2020, Бюл. № 19.

82. Котляр, А.В. Характеристика камнеподобных глинистых пород как сырья для производства строительной керамики / А.В.Котляр // Строительные материалы. - 2022. - № 4. - С. 31–37.

83. Тотурбиев, Б.Д. Использование аргиллитовых глин для производства керамзита / Б.Д. Тотурбиев, А.Б. Тотурбиев, М.Ш. Абдулаев, Т.И. Абдулганиева // Горный журнал: - Москва. - 2018. - № 3. - С. 58-62.

84. Дудченко, В.А. Производство строительных материалов с применением глинистых сланцев, аргиллитовых глин, кремнеземистого и техногенного сырья/ В.А. Дудченко, А.С. Цаль-Цалко // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук: эл. сборник докладов [Электронный ресурс]. - 2022. - Ч. 4. - С.46-50.

85. Соколов, И.В. Оценка уровня экологической и промышленной безопасности горных ландшафтов Северного Кавказа / И.В. Соколов, М.З. Мадаева // VII Международная конференция «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». - 2008. - С. 276-278.

86. Тотурбиев, Б.Д. Производство строительных материалов, с применением глинистых сланцев, аргиллитовых глин, кремнеземистого и техногенного сырья/

- Б.Д. Тотурбиев, С.А. Мамаев, У.Д. Тотурбиева // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. - 2018. - № 3 (74). - С. 87-91.
87. Котляр, В.Д. Классификационные признаки и особенности опал-кристобалитовых опоковидных пород как сырья для стеновой керамики / В.Д. Котляр, Ю.В. Терёхина // Строительные материалы. - 2022. - № 4. - С. 25–30.
88. Иванюта, Г.Н. Стеновые керамические изделия на основе опок, модифицированных ПАВ: Дисс. канд. техн. наук: / Иванюта Г.Н.- Ростов - на - Дону: РГСУ, 2006. -173с.
89. Бондарюк, А.Г. Стеновая керамика на основе карбонатных разновидностей опоковидных пород: Дисс. канд. техн. наук. / Бондарюк А.Г.- Ростов - на - Дону: РГСУ, 2010. - 140с.
90. Яценко, Н.Д. Научные основы ресурсосберегающих технологий стеновой и облицовочной керамики и управление ее свойствами: Дисс. докт. техн. наук: 05.23.05 / Яценко Наталья Дмитриевна. - Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова, 2015. – 364 с.
91. Зубехин, А.П. Теоретические основы инновационных технологий строительной керамики/ А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко // Строительные материалы. - 2014. - № 1-2. - С. 89-92.
92. Корнилов, А.В., Получение облицовочных плиток из низкокачественного глинистого сырья/ А.В. Корнилов, Е.Н. Пермяков, Т.З. Лыгина, Ш.Х. Хайдаров // Стекло и керамика. - 2009. - № 3. - С. 13.
93. Трошкин, А.В., Декоративный кирпич на основе низкосортного глинистого сырья / А.В. Трошкин, А.Г.Батурин, Н.В.Налетов, Э.М., Никифорова, Р.Г. Еромасов, Д.А. Гриценко// Фундаментальные исследования. - 2017. - № 4-1. - С. 77-82.
94. Ильина, Л.В. Керамический кирпич на основе низкокачественного глинистого сырья с добавкой отходов ферросиликомарганца / Л.В. Ильина Л.Н. Тацки, Л.А. Барышок // Строительство и реконструкция. - 2021. - № 2 (94). - С. 96.

95. Жолнеровский, Д.А. Применение сапропелей в производстве пористой керамики / Д.А. Жолнеровский, М.З. Лопотко, В.В. Фадеева //Торф. пр-сть. - 1972.- № 8.- С. 19-20.
96. Кизиниевич, О. Применение шлама от очистки питьевой воды для производства эффективных керамических изделий / О. Кизиниевич Р. Жураускене, В. Кизиниевич, Г. Яковлев, А. Бурьянов // Стекло и керамика. - 2016. - № 2. - С.24 – 28.
97. Тарасова, Ю.В. Разработка технологии получения пористых материалов из отходов производства алюминия / Ю.В. Тарасова, Т.В. Шевченко // Химическая промышленность. - 2002. - № 9. - С. 22-28.
98. Пикалов, Е.С. Разработка состава шихты для производства строительной керамики на основе сырья Владимирской области: глины и гальванического шлама / Е.С. Пикалов, О.Г. Селиванов, М.А. Сухарникова, Э.П. Сысоев, В. Ю. Чухланов // Стекло и керамика. -2016. - № 3. - 31 – 33 с.
99. Левицкий, И.А. Ресурсосберегающая технология изготовления майоликовых изделий и печатных изразцов с использованием осадков сточных вод гальванических производств / И.А. Левицкий, О.В. Кичкайло, А.И. Позняк // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: Минск: БГТУ. - 2014. - С. 84-87.
100. Акчурин, Т.К. Поризация керамической массы на основе глинистого сырья Волгоградской области отходами металлообработки / Т.К. Акчурин, А.А. Крутилин // Вестник Отделения строительных наук Российской академии архитектуры и строительных наук. - 2011. - № 15. - С. 171-174.
101. Dolgikh, S.G. The study of clay raw containing carbonate inclusions/ S.G. Dolgikh, A.K. Karklit, G.M. Katorgin, A.V. Kakhmurov, E.V. Polyakova // Огнеупоры. - 1994. - № 5. - С. 24-26.
102. Yatsenko, N.D. Phase Composition and Properties of the Low-Temperature Structural Ceramics in the Clay-Calcium Containing Material System/ N.D.Yatsenko, **A.I. Yatsenko**, N.A. Vilbitskaya, L.D. Popova //Materials Science Forum. - 2019. -

Vol. 974: 2nd International Scientific Conference "Materials and Technologies in Construction and Architecture II", 1-5 October 2019, Kislovodsk, Russia. - P. 331-335.

103. Шильцина, А.Д. Стеновые керамические материалы с использованием высококальциевых зол Канско-Ачинских углей/ А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Известия вузов. Строительство. - 1997. - № 11. - С.52–55.

104. Дубинецкий, В.В. Синтез модифицированного керамического материала на базе кальцийсодержащего техногенного сырья/ В.В.Дубинецкий, К. М Вдовин, Н.В. Бутримова // Промышленное и гражданское строительство. - 2017.- № 11. - С. 66-71.

105. **Яценко, А.И.** Разработка технологии пористых керамических материалов с использованием отходов водоочистки и армирующих добавок / А.И. Яценко, В.С. Сичкарук // Студенческая научная весна - 2019: материалы регион. науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. - Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2019. - С. 272-273.

106. Яценко Н.Д. Карбонатные отходы электростанций как сырьевые материалы для производства изделий строительного назначения/Н.Д. Яценко // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. науки. - 2005. - спец. Вып.: Проблемы теплоэнергетики. - С.63-65.

107. Yatsenko, N.D. The Role of Industrial Waste in the Formation of the Structure and Properties of Effective Wall Ceramics / N.D. Yatsenko, N.A. Vilbitskaya, **A.I. Yatsenko** // Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 931: Materials and Technologies in Construction and Architecture. – P. 578-582.

108. **Яценко, А.И.** Формирование структуры и свойств эффективной стеновой керамики на основе отходов металлургического производства / А.И. Яценко, Н.Д.Яценко, Н.А. Вильбицкая // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. - 2021. - № 2. - С. 75-80.

109. Котляр, А.В. Клинкерный кирпич низкотемпературного спекания на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов. Автореф. дисс... канд.техн.наук: 05.23.05/ Котляр Антон Владимирович.- Волгоград, 2018. - 22с.

110. ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний».-М.: Стандартиформ, 2015.- 40с
111. ГОСТ 9169-21 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация». - М.: Оформление. ФГБУ «РОТ», 2021.- 9 с
112. ГОСТ 2409-95 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. Издание официальное. - М.: 2002.- 8 с.
113. ГОСТ 7025-91 Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. - М.: Стандартиформ,2006. - 16с.
114. ГОСТ 530-2012 Кирпич и камень керамические. Общие технические условия. - М.: Стандартиформ, 2013. - 28с
115. Иванов, В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванов, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. -Л.: Недра, 1974. -399 с.
116. Горшков, В.С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства. Справочное пособие / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, А.В. Абакумов. - М.: Стройиздат, 1994.-384 с.
117. Гиллер, Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний / Я.Л. Гиллер. - М.: Недра, 1966. - 180 с.
118. Вайсберг, Л.А. Введение в технологию разделения минералов / Л.А. Вайсберг, И.Д. Устинов. - С.: Русская коллекция, 2019. - 168 с.
119. Ткачев, А.Н. Планирование и обработка результатов эксперимента: учебное пособие / А.Н. Ткачев. – Новочеркасск: ЮРГПУ(НПИ), 2015. – 230 с.
120. Гайдадин А.Н. Использование метода композиционного планирования эксперимента для описания технологических процессов: метод. указания / А.Н. Гайдадин, С.А. Ефремова. – Волгоград: - ВолгГТУ, 2008. – 16 с.
121. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие для вузов/В.Е. Гмурман.– М.: Высш. шк., 2003. – 479 с.
122. **Яценко, А.И.** Моделирование физико-химических процессов производства эффективной строительной керамики /А.И. Яценко, Д.В. Бондарев //

Студенческая научная весна - 2017: материалы регион. науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. - Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2017. - С. 230

123. Зубехин, А.П. Фазовый состав керамического кирпича из глин различного состава/ А.П. Зубехин, Н.С. Бельмаз, Е.В. Филатова // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. -2003.- №2. - С. 90-92.

124. Павлов, В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. - М.: Стройиздат, 1976. - 240 с.

125. Яценко, Н.Д. Промышленные отходы и их роль в формировании структуры эффективной стеновой керамики / Н.Д. Яценко, Н.А. Вильбицкая, **А.И. Яценко**, А.И. Стомба, В.В. Шматов// В сборнике: наука и инновации- современные концепции: сборник научных статей по итогам работы Международного научного форума, (г. Москва, 2 февр. 2020 г.). - Москва: Издательство Инфинити, 2020. - Т. 1. - С. 113-119.

126. Yatsenko, N.D. The Patterns of Phase Composition and Properties of High-Calcium Low-Density Ceramics Formation Based on Argillous Raw Materials of Various Chemical and Mineralogical Composition / N.D. Yatsenko, **A.I. Yatsenko**, N.A. Vilbitskaya, O.I. Sazonova, R.V. Savanchuk// Materials Science Forum . - 2021. - Vol. 1037: International Conference on Intelligent Manufacturing and Materials, IMM 2021, 1 March 2021до 5 March 2021. - P. 167-173.

127. Седлов, А.С. Промышленное освоение и унификация малоотходной технологии термохимического умягчения и обессоливания воды/ А.С. Седлов, В.В. Шищенко, В.Ф., И.П. Ильина// Теплоэнергетика. - 2001.-№8.-С.28-33.

128. Яценко, Н.Д. Обеспечение безотходных режимов водопользования химводоочисток ТЭС и АЭС / Н.Д. Яценко, А.В. Паламарчук// Экология промышленного производства. - 2002. - №2. - С.27-29.

129. Яценко, Н.Д. Использование известковых шламов в производстве стеновых керамических изделий / Н.Д. Яценко, **А.И. Яценко** // Интеграция науки и практики как механизм развития отечественных наукоемких технологий

производства: сб. научн. ст. по материалам V Всерос. научн.-практ. Конф., г. Каменск-Шахтинский, 2дек. 2015 г / Каменский ин-т (фил.) ЮРГПУ (НПИ) им. М. И. Платова. - Новочеркасск: Лик. - 2016. - С. 202-210.

130. Солодяников, В.В. Промышленное использование минеральных стоков химводоочисток/ В.В. Солодяников, Ю.М. Кострикин, А.Г. Тарасов // Энергетик. - 1986. - №6. - С.8-9.

131. Яценко, Н.Д. Роль промышленных отходов в формировании фазового состава и свойств стеновой строительной керамики / Н. Д. Яценко, С.Г. Закарлюка, В. С. Спасибова, **А.И. Яценко** // Приоритетные задачи и стратегии развития технических наук: сб. науч. тр. по итогам Междунар. научн.-практ. конф. / Федер. центр науки и образования Эвенсис. – Тольятти. - 2016. - Вып. 1. - С. 60-63.

132. Яценко, Н.Д. Phase Composition and Properties Building Ceramic as a Function of the Contents of Calcium Carbonate and Iron Oxides / Н.Д. Яценко, Е.А. Яценко, С.Г. Закарлюка // Glass and Ceramics. - 2017. - Vol. 73, Is. 9. - P. 319-322.

133. ГОСТ 30108-94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов.-М.: Издательство стандартов, 1995. -11 с.

134. Маслов, И.А. Справочник по нейтронному активационному анализу / И.А. Маслов, В.А. Лукницкий. - Л.: Наука, 1971. - 320 с.

135. Яценко, Н.Д. Особенности формирования фазового состава и свойств высококальциевой низкоплотной керамики на основе глинистого сырья различного химико-минералогического состава / Н.Д. Яценко, Н.А. Вильбицкая, **А.И. Яценко** // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2021. – № 2. – С. 75-80.

136. Яценко, Н.Д. Интенсификация спекания высококальциевой керамики / Н.Д. Яценко, Н.А. Вильбицкая, **А.И. Яценко** //Приоритетные задачи и стратегии развития технических наук : сб. науч. тр. по итогам Междунар. науч.-практ. конф., (25 мая 2018 г.) / Федер. центр науки и образования Эвенсис. - Тольятти, 2018. - Вып. III. - С. 59-60.

137. Yatsenko, N.D. Use of fiberglass waste for strengthening ceramic porous composite [Электронный ресурс] / N.D. Yatsenko, **A.I. Yatsenko**, N.A. Vilbitskaya, O.I. Sazonova, S. Yu. Ovseenko, // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2022. - Vol. 1061 (1): International Russian Conference on Ecology and Environmental Engineering (RusEcoCon 2022) 16 - 20 мая 2022, Sochi, Russia. - № 012047. - 7 с.
138. Бойко, Н.И. Прогнозирование неметаллических полезных ископаемых на Северном Кавказе/ Н.И. Бойко, В.И. Седлецкий, Б.В. Талпа //Изд-во Рост. ун-та. - 1986. - С.256.
139. Пушкарский, Е.М. Справочник по месторождениям полезных ископаемых Ростовской области. Часть II / Е.М. Пушкарский, И.В. Голиков-Заволженский, В.И. Белявский // Изд-во Рост. ун-та. - 1992.- С.192.
140. Котляр, А.В. Генезис и общая характеристика аргиллитоподобных глин как сырья для производства клинкерного кирпича/ А.В.Котляр //Вестник Тувинского государственного университета. - 2016.-№3.-С.14-21.
141. **Яценко, А.И.** Использование малокондиционного сырья для получения низкоплотной керамики/А.И. Яценко // Современные прикладные исследования: материалы пятой национальной научно-практической конференции, 16-18 марта 2022 г., г. Шахты/Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. - Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2022. - Т. 2. - С. 423-427.
143. Столбоушкин, А.Ю. Стеновые керамические материалы матричной структуры на основе обогащения отходов углистых аргиллитов / А.Ю Столбоушкин // Известия вузов. Строительство. -2013.-№2-3.-С.28-36.
144. Кара-сал, Б.К. Получение керамического стенового материала из вскрышных пород углеобогащения/ Б.К. Кара-сал, В.И. Котельников, Т.В. Сапелкина // Естественные и технические науки. - 2015.-№ 2.- С.160-163.
145. Котляр, В.Д. Особенности камневидных глинистых пород восточного Донбасса как сырья для производства стеновой керамики / В.Д. Котляр, А.В. Козлов, А.А. Котляр, Ю.В. Терехина // Вестник МГСУ. - 2014.- № 10.- С.95-105.

146. Котляр, В.Д. Методика испытаний камневидного сырья для производства стеновых изделий компрессионного формования / В.Д. Котляр, Ю.В. Терехина, А.В. Котляр // Строительные материалы. - 2014. - № 4. - С. 24-27.
147. Терехина, Ю.В. Минералого-технологические особенности литифицированных глинистых пород и перспективы их использования в качестве сырья для производства строительной керамики / Ю.В. Терехина, Б.В. Талпа, А.В. Котляр // Строительные материалы. -2017.- № 4. - С. 8-10.
148. Yatsenko, N.D. Structural Ceramics Low-Temperature Phases Colouring Theoretical Basics and Its Colour Management / N.D. Yatsenko, N.A. Vilbitskaya, **A.I. Yatsenko**, O.I. Sazonova, R.V Savachuk // Lecture Notes in Civil Engineering. - 2023. - Vol. 308 LNCE: Proceedings of the 6th International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety ICCATS 2022, Yekaterinburg on 4–10 of September 2022. - P. 544-553.
149. Попова, Л.Д. Современный опыт разработки нормативно-технической документации для производств строительных материалов/Л.Д. Попова, Н.Д. Яценко, **А.И. Яценко**, В.И. Григорьев// Современные прикладные исследования: материалы четвертой национальной научно-практической конференции, 16–18 марта 2020 г., г. Шахты / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. - Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2020. - С. 426-431.
150. Михеев, М. А. / М.А. Михеев, И. М. Михеева // Основы теплопередачи. -М.: Энергия, 1977 - 344 с.
151. Комиссарова, М.А. Методические указания к выполнению курсовой работы по организации производства и экономико-организационной части дипломного проекта/ М.А. Комиссарова, С.А. Леонова // Юж.-Рос. гос. техн. ун-т.- Новочеркасск: ЮРГТУ. - 2005. - 48с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

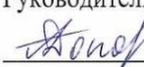
Приложение А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ
ООО «Маркинский кирпич»

Ростовская область, г. Шахты, ул. Ивана Образцова 1.

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель, ТС ООО МК

 Л.Д. Попова

« 12 » 04 2023г

УТВЕРЖДАЮ:

Зам. директора по

производству ООО МК

Колкатинов В.А.

« 04 » 2023г.



**Опытно- промышленная апробация результатов
научно-исследовательской работы по производству
эффективной стеновой керамики**

Руководитель эксперимента:

Зам. начальника ОТПКК



Бреус С.В.

Участники:

Ассистент кафедры «Материалы, технологии
и техническое регулирование дорожного
строительства» ЮРГПУ(НПИ) им. М.И.Платова



Яценко А.И.

Доцент кафедры «Общеинженерные
дисциплины» ЮРГПУ(НПИ) им. М.И.Платова,
к.т.н.



Вильбицкая Н.А.

2023 г.

Настоящая работа проведена с целью определения пригодности аргиллита Замчаловского месторождения, расположенного в Октябрьском районе Ростовской области и высококальциевого отхода Новочеркасской ГРЭС (ВКО) для производства эффективного полнотелого керамического кирпича на основе владимировской глины. Для проведения полупромышленных испытаний сырьевые материалы были доставлены на предприятие ООО «Маркинский кирпич» автотранспортом.

Нормативные документы

ГОСТ 21216-93 «Сырье глинистое. Методы анализа»; ГОСТ 7025-91 «Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости»; ГОСТ 8462-85 «Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе»; ГОСТ 9169-21 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация». ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камни керамические».

Доставка сырья и его хранение

Замчаловское месторождение аргиллитов (рисунок 1) расположено в Красносулинском районе Ростовской области на расстоянии 45 км от х. Маркин, в котором расположен завод ООО «Маркинский кирпич».



Рисунок 1- Добыча сырья на карьере

Технологическая схема производства приведена рисунке 2.

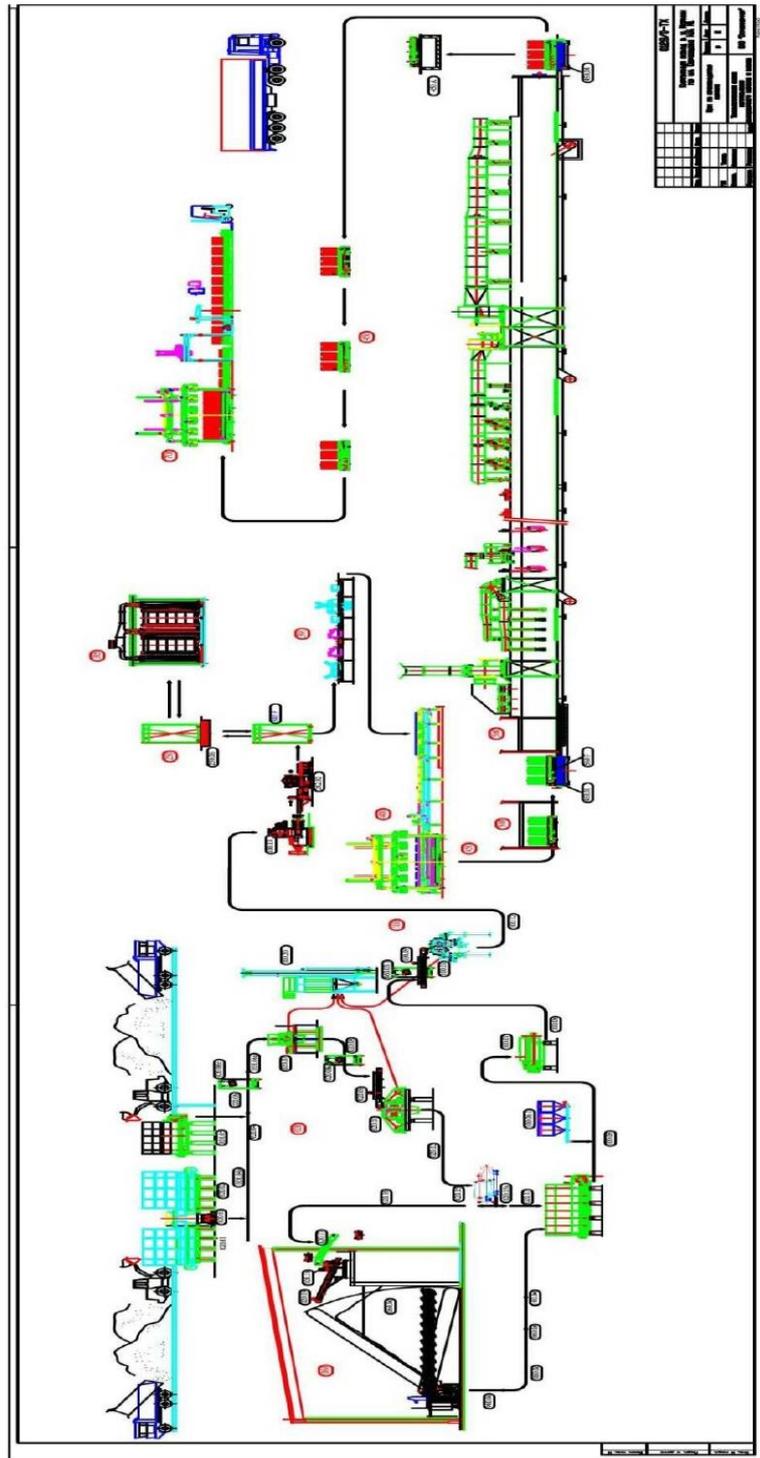


Рисунок 2 – Аппаратурно-технологическая схема

Сырьевые материалы были доставлены на склад сырья, где хранились в отсеках различного размера, рассчитанных на приемку основных и дополнительных компонентов (рисунок 3).



Рисунок 3 - Отсек для хранения аргиллита

Подготовка массы. Основное технологическое оборудование и его технологические параметры

Для дозирования основных глинистых компонентов массы использовали питатель ящичный пластинчатый производства Италия «РА LAKKER», для ВКО питатель ящичный ленточный.

Для первичного измельчения владимировской глины и замчаловского аргиллита использовали до 300 мм, на выходе до 100 мм. Для вторичного дробления и смешивания компонентов применяли дезинтегратор, в котором фракция на входе до 100 мм, на выходе до 50 мм.

Грубое дробление всех материалов осуществляли на вальцах грубого помола, которое предполагает одновременно усреднение, измельчение шихты за счет зазоров между валками 2-3 мм. В смесителе с фильтрующей решеткой проводили смешивание и увлажнение шихты. При проведении испытаний был пропущен этап вылеживания, который на предприятии применяется для вылеживания и усреднения шихты.

Затем шихта подавалась в смеситель с увлажнением и далее в вальцы тонкого помола для измельчения шихты до размера частиц не более 1 мм за счет зазоров между валками 0,8-1 мм. В смесителе с увлажнением проводили смешивание и увлажнение шихты до влажности не более 14-16%.

Формование изделий

Изделия получены методом пластического формования на экструдере с диаметром шнеков 650 мм, с давлением формования в момент эксперимента от 18 до 20 бар (рисунок 4).



Рисунок 4 – Участок прессования

При устойчивом формовании рабочее давление на прессе стабилизировалось до 19 бар. Формовочная влажность шихты - 16...18 %. Температура бруса на выходе из пресса порядка 35°C. Брус ровный, правильной формы, без видимых изъянов. Движение бруса с нормальной скоростью, без затруднений. После формования брус подавался на аппарат однострунного резака для отделения мерного бруса, затем на аппарат многострунного резака для непосредственно нарезания изделий, в нашем случае формата 1 НФ (рисунок 5).



Рисунок 5 – Отформованный полуфабрикат

Сушка полуфабриката

После резки, изделия проходили по автоматической линии раздвижки, формирования на полетах, накопления на сушильной тележке. Сушильные вагонетки с экспериментальными изделиями посредством передаточной тележки были установлены в одну из камер сушильного отделения (рисунок 6). Камерное сушило состоит из 11 камер с длиной 19,8 м, шириной 9 м и высотой 5,5 м с количеством вагонеток в камере - 14 шт.



Рисунок 6- Загрузка на сушильную тележку

Технологический регламент сушки не изменяли в связи с тем, что разработанная масса (К3) имеет коэффициент чувствительности к сушке менее 1,2 из-за ввода в среднечувствительную к сушке владимировскую глину аргиллита и ВКО.

Параметры технологического регламента: длительность сушки 48 часов, в том числе:

зона нагрева	1- 24 час.	от 30 до 80 °С
зона нагрева	2 - 16 час.	от 80 до 97 °С
зона тах.сушки	8 час.	от 97 до 97 °С

Технологический регламент сушки приведен на рисунке 7.

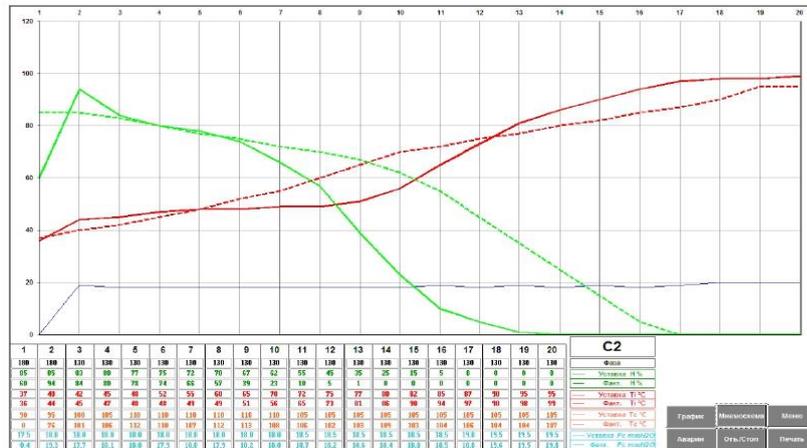


Рисунок 7 - Температурно - временной график сушки

В процессе сушки по рабочему рецепту данного предприятия сушильных дефектов не наблюдалось. После прохождения по оборудованию с механическими захватами, формирующими пакет для обжига, изделие сохранило форму, что свидетельствует о нормальной прочности полуфабриката и возможности применения сырья на автоматизированных технологических линиях.

Обжиг изделий

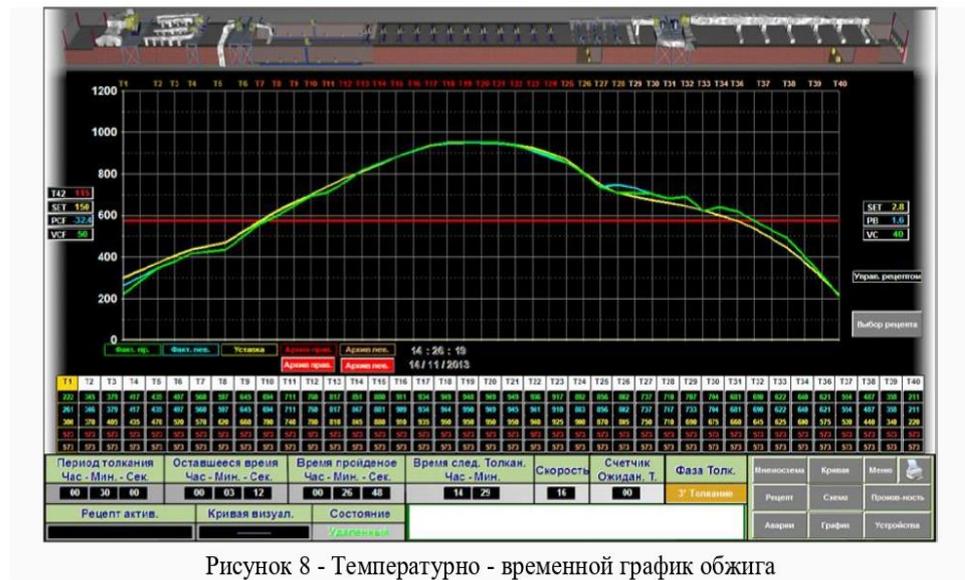
Обжиг осуществляли в туннельной печи с длиной рабочего канала 139 м, шириной 7 м, высотой 1,4 м.

Для разработанной массы сырья рекомендуемой температурой обжига является интервал температур 1000-1050 °С. В промышленной печи рабочая температура обжига на момент проведения испытаний была 1000 °С. Длительность обжига составила - 48 часов.

В том числе:

- зона нагрева - 24 час. от 250 до 1000 °С зона
- обжига - 8 час. 1000 °С
- зона выдержки - 4 час. от 900-750 до 710 °С
- зона охлаждения - 12 час. от 710 до 200 °С

Кривая обжига приведена на рисунке 8.



В заводской лаборатории были определены физико-механические (таблица 1) и эксплуатационные (таблица 2) свойства образцов.

Таблица 1 - Физико-механические показатели изделий

Номер образца	Температура обжига, °C	Воздушная усадка, %	Огне-вая усадка, %	Общая усадка, %	Водо-погло-щение, %	Порис-тость, %	Средняя плот-ность, г/см ³	Предел прочно-сти на сжа-тие, МПа
К3 (лабора-торные)	1000	5,6	0,45	6,05	28,2	41,4	1250	14,2
К3 (промыш-ленные)	1000	6,4	0,65	7,05	26,5	39,1	1280	16,0

Таблица 2 - Эксплуатационные свойства (среднее значение) экспериментального состава

Номер образца	Размер, мм	Вес, г	Общая усадка, %	Средняя плот-ность	Марка	Морозо-стойкость, количество циклов
К3 (промыш-ленные)	249x125x64	2600	7,5	1250	125	35

Заключение

Изделия изготовлены в соответствии с требованиями ГОСТа 530-2012 по технологическому регламенту, утвержденному ООО «Маркинский кирпич».

В соответствии с ГОСТом 530-2012 промышленные образцы соответствуют марке М125, по морозостойкости F35, по показателю средней плотности соответствует классу 1,2, по теплотехническим характеристикам в зависимости от класса средней плотности относятся к эффективным.

На основании полученных результатов был утвержден акт о проведении опытно-промышленных испытаний на данном предприятии.

Приложение Б

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель директора по производству

ООО «Маркинский кирпич»
 В.А. Колкатинов
 2023 г.



Акт опытно-промышленных испытаний

Мы, нижеподписавшиеся, руководитель технологической службы ООО «Маркинский кирпич» Попова Л.Д., с одной стороны, и ассистент кафедры «Материалы, технологии и техническое регулирование дорожного строительства» Южно-Российского государственного политехнического университета (Новочеркасского политехнического института) им. М.И. Платова Яценко А.И. и доцент кафедры «Общеинженерные дисциплины», к.т.н. Вильбицкая Н.А., с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

На кафедре «Материалы, технологии и техническое регулирование дорожного строительства» разработана технология производства эффективного керамического кирпича на основе глины Владимировского месторождения, аргиллита Замчаловского месторождения и высококальциевого шламового отхода, образующего в результате химической очистки воды на Новочеркасской ГРЭС.

Проведенные опытно-промышленные испытания керамического кирпича пластического способа формования на ООО «Маркинский кирпич» партии в количестве 5 тыс. шт в соответствии с требованиями ГОСТа 530-2012 по технологическому регламенту предприятия показали, что промышленные образцы экспериментального состава соответствуют марке М125, по морозостойкости F35, по показателю средней плотности соответствуют классу 1,2; по теплотехническим характеристикам в зависимости от класса средней плотности относятся к эффективным.

От ООО «Маркинский кирпич»:

От ЮРГПУ(НПИ):

Рук-ль Технологической службы
 Попова Л.Д.

Доцент, к.т.н. Вильбицкая Н.А.



Ассистент Яценко А.И.



Приложение В



АКТ

Мы, нижеподписавшиеся, представители кирпичного завода ООО «Стандарт-Керамик», г.Нарткала Кабардино-Балкарской республики в лице генерального директора Апхудова Аслана Сосруковича с одной стороны и, представителей Шахтинского автодорожного института (филиала) Южно-Российского государственного политехнического университета (ЮРГПУ (НПИ)) аспиранта кафедры «Материалы, технологии и техническое регулирование дорожного строительства» Яценко Александра Ивановича и доцента кафедры «Общеинженерные дисциплины» ЮРГПУ (НПИ), к.т.н. Вильбицкой Натальи Анатольевны с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

На предприятии проведена опытно-промышленная апробация производства эффективного керамического кирпича с использованием местной глины Жетмолинского месторождения, шламовых и золошлаковых отходов электростанций по технологии подготовки массы пластическим способом. Соотношение глинистого и техногенного сырья составило 1:1. Формовочная влажность массы составила 16%.

Из подготовленной массы формовали полнотелый керамический кирпич 1 НФ (3 тыс. шт.), который сушили и обжигали на технологической линии предприятия.

Обжиг осуществляли при температуре 1000°C в течении 18 часов в туннельной печи с изотермической выдержкой в течение 3 часов. Основные послеобжиговые свойства керамического кирпича определяли в соответствии с требованиями ГОСТа 530-2012.

Результаты исследований: пористость 48,4%, водопоглощение 31,4%, плотность 1,12 г/см³, прочность 12,5 МПа.

От предприятия:

Генеральный директор
Апхудов А.С.

От университета:

Ассистент Яценко А.И.
Доцент, к.т.н. Вильбицкая Н.А.