

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**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Белгород–2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт) имени М.И. Платова»

Научный руководитель

Вильбицкая Наталья Анатольевна
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты

Пантелеев Игорь Борисович
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)», заведующий
кафедрой химической технологии тугоплавких
неметаллических и силикатных материалов

Котляр Владимир Дмитриевич
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Донской государственный
технический университет», заведующий
кафедрой строительных материалов

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
индустриальный университет»

Защита состоится 25 апреля 2024 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. ГК 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова и на сайте: https://gos_att.bstu.ru/dis/Yatsenko

Автореферат разослан 21 февраля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 топливо- 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 энергетики с получением функциональных геополимерных 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 ин-

ститута (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 10...20 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 электро-

энергетики, позволяющий получать изделия без технологических пустот с плотностью менее 1400 кг/м^3 , 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/м^3 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, 2016, 2018 гг.; 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, излагаются цель и задачи исследований, приводятся научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе описываются тенденции и перспективы развития теплоизоляционной стеновой керамики, методы ее получения и упрочнения при использовании низкокачественного и техногенного сырья. В рассмотренных публикациях российских и зарубежных ученых установлена положительная роль карбоната кальция для получения пористой керамики и упрочнение ее структуры при использовании добавок армирующе-упрочняющего действия и различного глинистого сырья, в том числе малокондиционного. На основании проведенного анализа сформулированы цели и задачи исследований.

Во второй главе приведены исследования и сравнительный анализ технологических и послеобжиговых свойств глинистого сырья Владимирского и Дарагановского месторождений Ростовской области, Жетмолинского месторождения Кабардино-Балкарской республики и аргиллита Замчаловского месторождения.

В соответствии с ГОСТ 21216-2014, ГОСТ 9169-21 определены классификационные характеристики глин, обусловленные их химико-минералогическим составом (таблица 1). Владимирская глина – с низким содержанием крупных включений, высокодисперсная, умереннопластичная, среднечувствительная к сушке; дарагановская - со средним содержанием крупных включений, дисперсная, умереннопластичная, малочувствительная к сушке; жетмолинская - с низким содержанием крупных включений, дисперсная, среднепластичная, высокочувствительная к сушке; аргиллит замчаловский – малопластичный и малочувствительный к сушке.

Таблица 1 – Минералогический состав глин

Наименование месторождения глинистого сырья	Содержание минералов, % по массе	Тип глины
Владимировское	Гидрослюда – 14,0-16,0; Каолинит-28,0-30,0; Смешанно-слойные минералы – 18,0-20,0; Кварц – 20,0-25,0; Полевой шпат – 3,5-5, 0; Акцессорные минералы – 1,0-2,5.	Каолино-гидрослюдистая
Дарагановское	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.	Поли-минеральная
Жетмолинское	Смешаннослойные-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
Замчаловское (аргиллит)	Смешаннослойные – 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

Исследование послеобжиговых свойств керамических образцов, обожженных в интервале температур 950...1150 °С, позволило установить, что владимировская и дарагановская глины – неспекающиеся, а жетмолинская и аргиллитовая – низкотемпературного спекания с интервалом спекания более 150 °С. Полученные результаты вызывают необходимость установления особенностей спекания масс на основе глинистого сырья совместно с поризующими добавками и возможности получения пористой и прочной структуры материала, в том числе при использовании малокондиционных аргиллитовых глин.

Для реализации поставленных задач разработана структурно-методологическая схема исследований и использованы современные физико-химические методы, включающие дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ (РФА), растровую электронную микроскопию, метод математического планирования эксперимента.

В третьей главе представлены результаты по использованию в качестве поризующего сырьевого материала высококальциевых отходов (ВКО) и пыли электрофильтров цементного производства и их влияние на свойства и структуру пористой керамики. ВКО образуются в процессе водоподготовки, необходимой для защиты от отложений примесей воды на поверхности парогенераторов и аппаратах турбин на электростанциях, которые могут вызвать их повреждение и снизить экономичность. Они характеризуются постоянством состава и содержат до 90% CaCO₃. Пыль электрофильтров цементного производства (ПЭЦП) содержит карбонат кальция и значительное количество щелочных оксидов (K₂O+Na₂O) (таблица 2).

Таблица 2 - Химический состав высококальциевых отходов

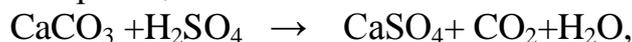
Наименование сырья	Содержание оксидов, % по масс.							Сумма
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	ппп	
ВКО Новочеркасская ГРЭС	5,10	2,60	1,70	45,14	7,42	0,15	40,30	99,70
ПЭЦП ОАО «Себряков-цемент»	7,02	2,27	2,08	28,86	0,69	21,50	23,28	100,0

Таблица 3– Физико-механические свойства образцов на основе глин

Наименование	Водопоглощение, %	Пористость, %	Плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа
Владимировская 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

При увеличении в керамической массе на основе исследуемых глин ВКО прочностные свойства, плотность и огневая усадка образцов, обожженных при температуре 1000 °С снижаются, пористость повышается за счет термического разложения CaCO_3 , но не соответствует требованиям, предъявляемым к эффективной керамике, плотность которой должна быть менее 1400 г/см³.

Использование дополнительной химической поризации высококальциевых масс по реакции:



позволило значительно снизить плотность керамического материала до 1390 г/см³ при максимальном содержании ВКО в количестве 25% на основе аргиллитовой глины и сохранении прочности в пределах 20 МПа и отсутствии положительных результатов при применении владимировской глины, так как прочностные свойства снижаются практически до нулевых значений.

Результаты РФА (рисунок 2) образцов на основе аргиллитовой глины (а) и при вводе ВКО (б) значительно отличаются. В обоих образцах присутствует β-кварц с межплоскостными расстояниями (0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,213 нм), калиевый полевой шпат (0,371, 0,323, 0,285 нм) в виде низкотемпературной формы микроклина ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), которые находятся в природном сырье в качестве примесей, а также образуется гематит, что в совокупности повышает прочность материала. Новые кальцийсодержащие фазы формируются за счет ввода в аргиллитовую глину 20% ВКО. Они представлены анортитом $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (d: 0,404; 0,362; 0,339; 0,295 нм) и твердым раствором между геденбергитом и диопсидом состава $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59}) \cdot [\text{Si}_2\text{O}_6]$ с межплоскостными расстояниями d: 0,299; 0,294; 0,257; 0,253 нм. При вводе ВКО во владимировскую глину фазовый состав черепка изменяется только за счет образования анортита (рисунок 3), что не обеспечивает необходимую прочность материала при значительной пористости.

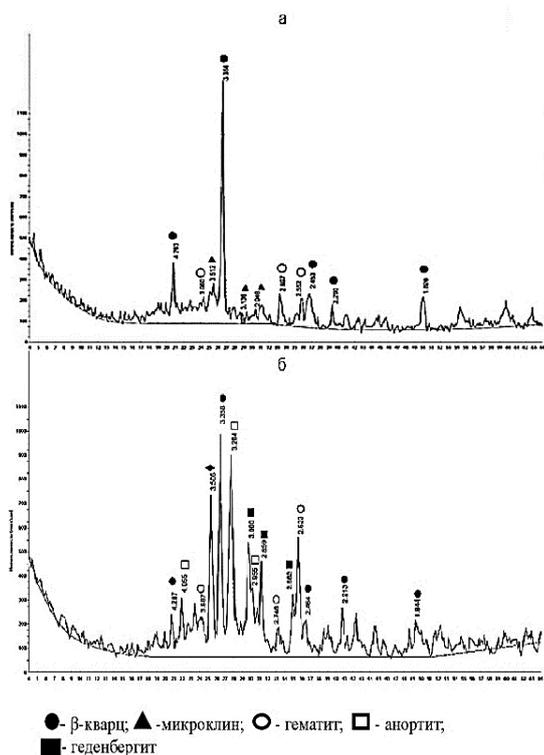


Рисунок 2- Порошковая рентгеновская дифрактограмма на основе аргиллитовой глины (а), аргиллитовой глины и ВКО (20%) (б)

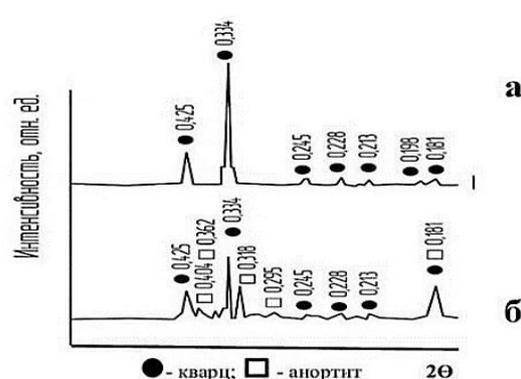


Рисунок 3-Порошковая рентгеновская дифрактограмма образцов: а-ВКС-2, б-ВКС-2 и 20% ВКО

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для получения высокопрочной пористой керамики эффективным является использование глинистого сырья, в том числе низкокачественного - аргил-

литов, содержащего минералы примеси оксидов железа, щелочных металлов, оксида кальция, которые способствуют образованию новых кристаллических фаз, упрочняющих структуру керамического композита.

Исследована возможность получения эффективного керамического кирпича на основе глинистого сырья и комплексной добавки ПЭЦП, одновременно содержащей карбонат кальция и щелочные оксиды, и установлено ее количество и температурные режимы, обеспечивающие оптимальные прочностные свойства материала с помощью ортогонального плана для двух факторов, результаты которого приведены на рисунке 4.

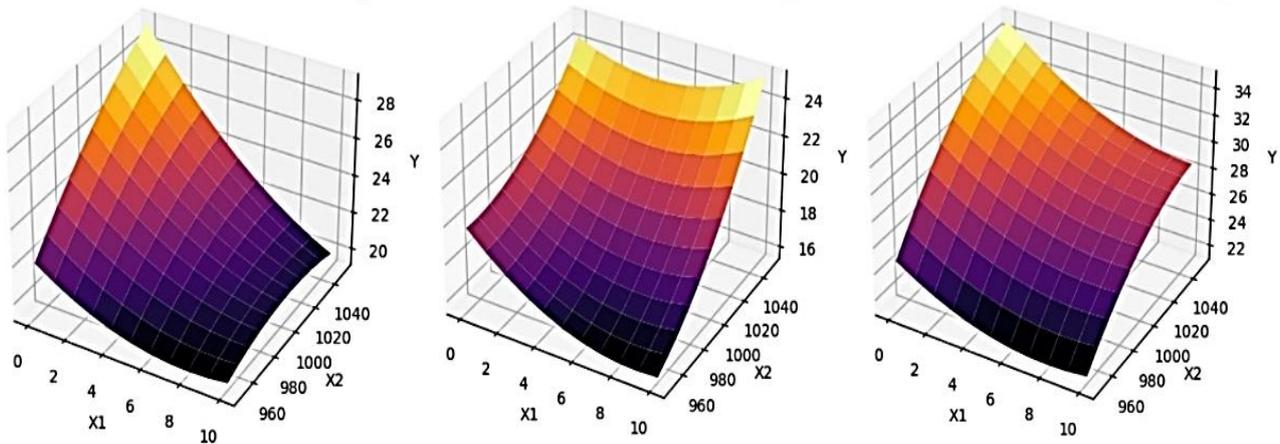
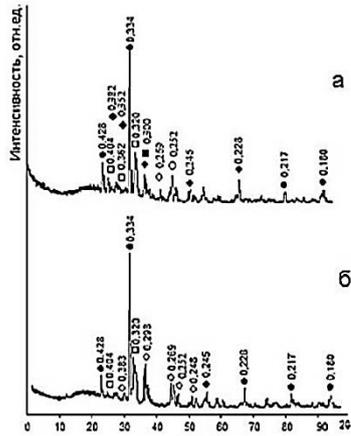


Рисунок 4-Зависимость прочности образцов на основе глин: а-владимировской, б-дарагановской, в- жетмолинской глины от содержания цементной пыли и температуры обжига

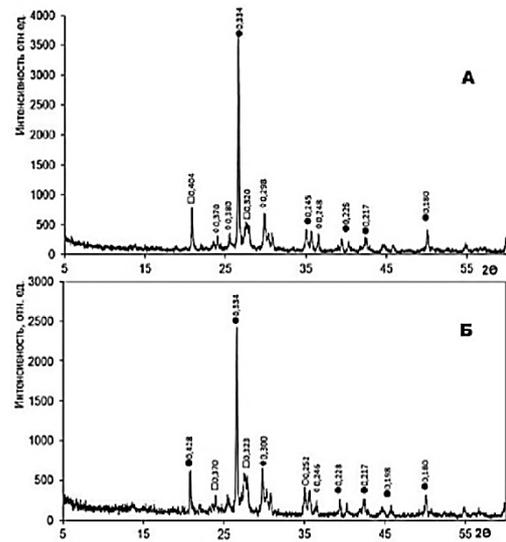
Характер изменения прочности на представленных рисунках свидетельствует о различном влиянии ПЭЦП на структуру и свойства. Наибольшей прочностью более 30 МПа характеризуются образцы на основе жетмолинской глины при содержании ПЭЦП от 4 до 6% и температуре обжига 1050 °С. Прочность керамического материала на основе дарагановской глины в интервале температур 950...1050 °С при содержании ПЭЦП от 4-8% составляет не более 18 МПа из-за присутствия в глине около 12% кальцита и известняка в ПЭЦП, который разлагается при этих температурах и влияет на свойства черепка.

При этом плотность материала при максимальном содержании ПЭЦП находится в пределах 1,6...1,8 г/см³, что относит керамику к условно-эффективной. Фазовый состав керамики характеризуется наличием новой кристаллической фазы (параволластонита), позволяющей получать материал с полифункциональными свойствами (рисунок 5, 6).



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

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



● - кварц; □ - анортит; ◆ - параволластонит; ◆ - геденбергит

Рисунок 6 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма образцов на основе дарагановской глины и ПЭЦП (10%), обожженных при температуре 1000(А) и 1050(Б)°С

Таким образом, использование техногенного сырья, содержащего карбонат кальция в виде высококальциевого отхода топливной энергетики и ПЭЦП обеспечивает формирование пористой и прочной структуры при низкотемпературном обжиге.

В четвертой главе выявлена роль добавок в виде отходов базальтового волокна (БВ), выбранного в качестве оптимального при изучении его параллельно со стекло- и кремнеземистым волокном, не расплавляющегося при температурах обжига до 1100 °С.

Таблица 5 – Теплоизоляционные свойства образцов

Место-рождение глины	Содержание БВ, % 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	1900	36,2	1900	31,3	1800
	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	1800	36,3	2000	31,3	1800
	5,0	38,3	1700	36,9	1900	39,7	1600
	10,0	41,1	1600	41,6	1900	40,9	1600

Исследования теплоизоляционных свойств образцов при температурах обжига 950...1050 °С на основе изучаемых глин и БВ (таблица 5) и прочности на сжатие с помощью ортогонального плана для двух факторов позволили устано-

вить оптимальное содержание стекловолокна в количестве 1 % в интервале температур 950...1050 °С в зависимости от глинистого сырья для получения прочной структуры.

Исследование совместного влияния армирующей и поризующей добавок проводили с использованием владимировской глины при использовании стекловолокна различной длины (таблица 6). Массы готовили пластическим способом формования. Компоненты измельчали и просеивали через сито: глину - 1,0 мм; ВКО - 0,5 мм. Базальтовую фибру распушивали до разделения волокон на отдельные нити. Обжиг образцов проводили при температуре 1050 и 1100 °С и определяли основные свойства (рисунок 7). При вводе ВКО пористость образцов увеличивается в 1,5 раза по сравнению с образцами на основе глины и стекловолокна при температуре обжига 1050 °С, плотность составляет 1,6...1,7 г/см³, а прочность находится в пределах 16...20 МПа.

Полученные свойства соответствуют по плотности условно-эффективной, а по пористости (30...45%) - низкоплотной керамике.

Таблица 6– Шихтовый состав масс с добавкой стекловолокна и ВКО

Номер состава	Содержание компонентов, % по масс.			
	Глина ВКС-2	ВКО	БВ (короткое)	БВ (длинное)
1	80,0	20,0	1,0 (сверх 100%)	-
2	80,0	20,0	-	1,0 (сверх 100%)

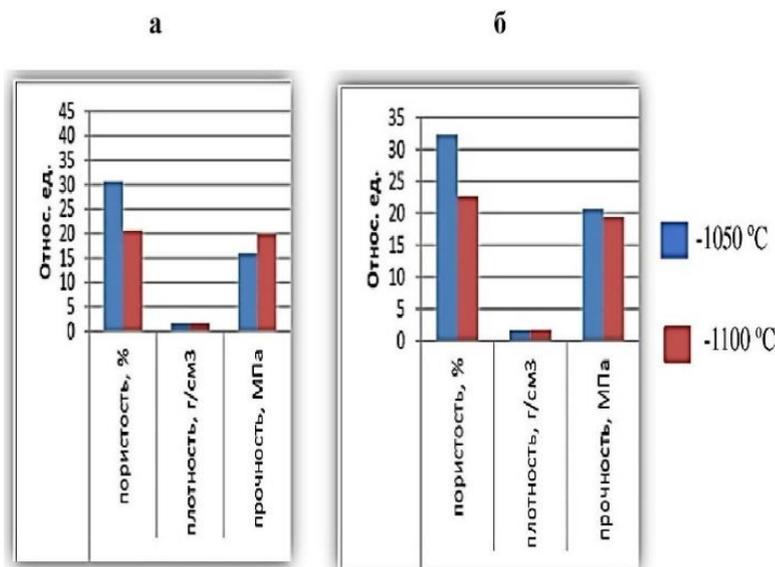


Рисунок 7 -Свойства образцов составов (а) -1, (б) -2 при температурах обжига 1050 °С, 1100 °С.

черепка. Полученные результаты использовали для изучения армирования БВ пористой керамики на основе аргиллитовой глины (таблица 7). В качестве поризующей добавки использовали ВКО и для сравнения природный мел тарасовский. В связи с возможностью получения прочного материала на основе ар-

Оптические исследования (рисунок 8) показали наличие значительного количества нитей стекловолокна на поверхности образца (а), по сравнению с внутренней структурой (б), на внутреннем срезе отмечается равномерная пористость (в, г), что обеспечивает упрочнение

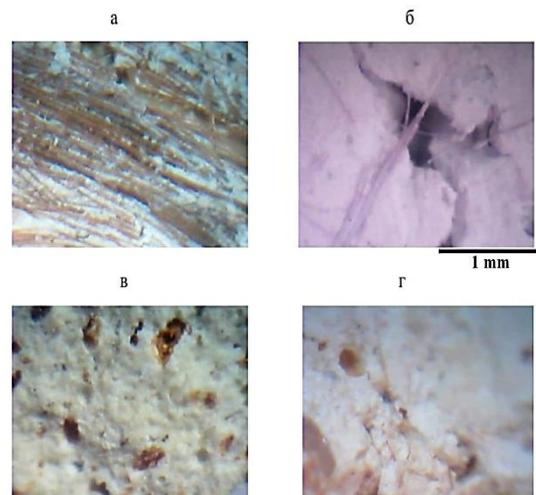


Рисунок 8-Электронно-микроскопические снимки керамических образцов (увеличение x4), полученных термическим методом поризации

гиллитовой глины использовали термическую поризацию (т) (только разложение CaCO_3) и химическую (х) при взаимодействии с H_2SO_4 .

Таблица 7 – 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
БВ (кор.) (св. 100 % по масс.)	1,0	1,0	1,0	1,0
Гипс (св. 100 %)	-	5,0	-	5,0
H_2SO_4 (св. 100 %)	-	10,0	-	10,0

Обжиговые свойства (таблица 8) соответствуют показателям эффективной легковесной керамики с прочностью, превышающей прочность образцов на основе владимировской глины в 2...2,5 раза.

Таблица 8 – Свойства образцов на основе аргиллитовой глины, карбонатных материалов и базальтового волокна

Номер состава	Температура обжига, °С	Воздушная усадка, %	Огне-вая усадка, %	Общая усадка, %	Водо-поглощение, %	Пористость, %	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, 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

Электронно-микроскопические исследования образцов с использованием ВКО в количестве 20% во владимировской глине (а) и аргиллитовой глине (б), обожженных при температуре 1000 °С, позволили установить отличие формирующихся структур, влияющих на свойства пористой керамики (рисунок 9).

а

б

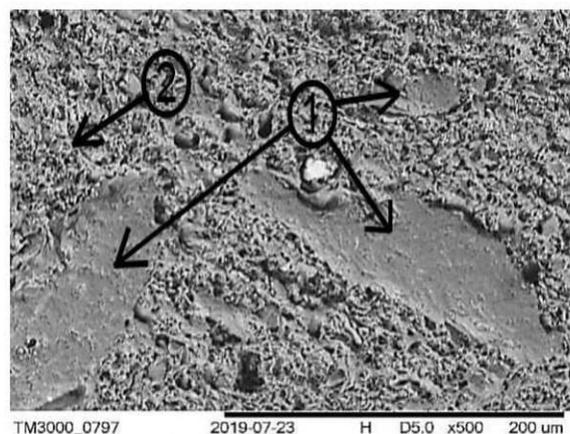
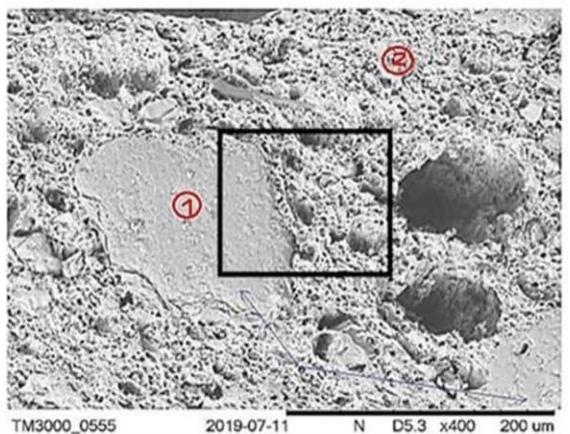


Рисунок 9 – Электронно-микроскопическое изображение структуры черепка на основе владимировской (а) и аргиллитовой (б) глин при вводе ВКО (20 %)

Структура материала, изображенная на рисунке (а) равномерно поризована и по результатам химического анализа в указанных точках (1, 2) представлена кварцем (1) с размером частиц 0,2 мм в пористой кальций-алюмосиликатной матрице (2). Граница между этими структурами имеет плотное строение. Следует отметить, что диаметр крупных пор, которые в небольшом количестве расположены единичными включениями, находится в пределах от 50 до 100 нм. Основная матрица имеет размеры пор с диаметром от 10 до 20 нм.

Микроструктура образца на основе аргиллитовой глины (рисунок 9,б) представлена минералами каркасного типа непрерывного ряда твердых растворов альбита и ортоклаза (по данным химического анализа в точке 1) и кальций-железо-алюмосиликатным связующим (геденбергитом), образовавшимся в результате взаимодействия щелочных оксидов, оксида железа, находящихся в аргиллите и ввода CaO высококальциевым отходом (рисунок 9, б (2)), что обеспечивает получение керамики с полифункциональными свойствами.

В 5 главе представлены результаты лабораторных и промышленных испытаний на ООО «Маркинский кирпич» Ростовской области с использованием владимировской глины, аргиллита и ВКО при содержании масс. % : 40, 30, 30 (таблица 9).

Таблица 9 - Физико-механические показатели изделий

Наименование образца	Температура обжига, °С	Воздушная усадка, %	Огневая усадка, %	Общая усадка, %	Водопоглощение, %	Пористость, %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа
лабораторные	1000	5,6	0,45	6,05	28,2	41,4	1250	14,2
промышленные	1000	6,4	0,65	7,05	26,5	39,1	1280	16,0

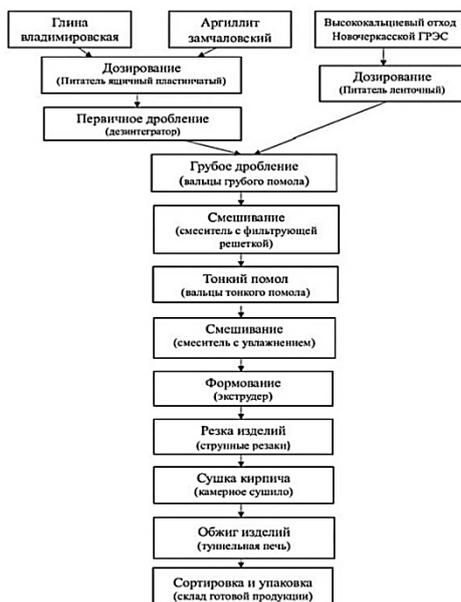


Рисунок 10- Аппаратурно-технологическая схема производства эффективного керамического кирпича

На основе предложенной технологической схемы (рисунок 10) проведена опытно-промышленная апробация и получена эффективная полнотелая стеновая керамика с плотностью менее 1400 кг/м³, пористостью 50 % и прочностью более 15 МПа.

Сравнительные данные теплосопротивления стены толщиной 0,37 м (1,5 кирпича 1НФ) для кирпича полнотелого экспериментального состава 1,03 (м² · °С/Вт) и пустотелого заводского состава 0,75 (м² · °С/Вт) показали экономическую целесообразность использования разработанной ресурсо- и энергоэффективной технологии в производстве стеновой керамики.

Анализ финансового результата от продажи эффективного полнотелого керамического кирпича на ООО «Маркинский кирпич», содержащего более 50% малокондиционного и техногенного сырья, выпуск которого предположительно составил 10% от общего объема продукции, показал, что чистая прибыль от внедрения технологии составила 34314200 руб. по данным за отчетный период 2022г.

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 алюмосиликата кальция и кристаллических фаз типа железосодержащего твердого раствора геденбергита.

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 высококальциевого 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 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 высококальциевых отходов других отраслей промышленности, при использовании установленных в данной работе закономерностей в упрочнении структуры материала формированием новых кристаллических фаз.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе индексированных Scopus/WoS:

1. 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 (0,47/0,21 п.л.), (Scopus и Web of Science));
2. Яценко, Н.Д. Формирование структуры и свойств эффективной стеновой керамики на основе отходов металлургического производства / Н.Д. Яценко, Н.А. Вильбицкая, **А.И. Яценко** // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2019. – № 2 (202). – С. 43-47. (0,55/0,3 п.л.);
3. 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. (0,64/0,32 п.л.);
4. Яценко, Н.Д. Роль жидкой фазы в формировании фазового состава и свойств строительной облицовочной керамики/Н.Д. Яценко, Н.А. Вильбицкая, **А.И. Яценко**// Физика и химия стекла.- 2021.-Т. 47, № 1.- С. 86-92. (0,7 /0,31 п.л.), (Scopus и Web of Science));

Другие публикации, индексированные в Scopus/WoS:

5. 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 (0,53/0,23 п.л.), (Scopus);
6. Yatsenko, N.D. Phase Composition and Properties of the Low-Temperature Structural Ceramics in the Clay-Calcium Containing Material System / N.D. Yatsenko, N.A. Vilbitskaya, **A.I. Yatsenko**, 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 (0,58/0,3 п.л.), (Scopus и Web of Science));

7. 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 Savachuk // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1037: International Conference on Intelligent Manufacturing and Materials, IMM 2021, 1 March 2021 до 5 March 2021. - P. 167-173 (0,82/0,4 п.л.) (Scopus);
8. 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. (2,56/1,3 п.л.), <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/17551315/1061/1/012047/pdf>. (Scopus);
9. Yatsenko, N.D. Structural Ceramics Low-Temperature Phases Colouring Theoretical Basics and Its Colour Management / N.D. Yatsenko, **A.I. Yatsenko**, N.A. Vilbitskaya, 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. (1,17/0,7 п.л.) (Scopus);

Патент РФ на изобретение:

10. Керамическая масса. Пат. 2725204 РФ /**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.

Научные результаты диссертации в других научных изданиях:

11. **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 (0,58 /0,25 п.л.);

В сборниках трудов конференций

12. Яценко, Н.Д. Роль промышленных отходов в формировании фазового состава и свойств стеновой строительной керамики / Н.Д. Яценко, С.Г. Закарлюка, **А.И. Яценко**, Спасибова В.С. // Приоритетные задачи и стратегии развития технических наук : сб. науч. тр. по итогам Междунар. науч.-практ. конф. (25 мая 2016 г.) / Федер. центр науки и образования Эвенсис. - Тольятти, 2016. - Вып. 1. - С.60-63 (0,18/0,1 п.л.);
13. 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. науч. ст. по материалам V Всерос. науч.-практ. конф., г. Каменск-Шахтинский, 2 дек. 2015 г. / Каменский ин-т (фил.) ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова. - Новочеркасск: Лик, 2016. - С. 202-210. (0,41/0,2 п.л.);
14. 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.(0,07/0,03 п.л.);
15. 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.**, Стовба, В.В. Шматов // Наука и инновации - современные концепции: сб. науч. статей по итогам Междунар. науч. форума, (г. Москва, 2 февр. 2020 г.). - Москва: Издательство Инфинити, 2020. - Т. 1. - С. 113-119. (0,41/0,2 п.л.);
16. Яценко, Н.Д. Современный опыт разработки нормативно-технической документации для производств строительных материалов / Н.Д. Яценко, Л.Д. Попова, **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. (0,35/0,2 п.л.);
17. 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.- Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2020. - С. 442-447. (0,35/0,2 п.л.);
18. **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.-Новочеркасск:ЮРГПУ (НПИ), 2022. - С.423-427(0,29/0,14 п.л.).
19. **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 региональной науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ)студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл., г. Новочеркасск, 13-14 мая 2019 г. - Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2019. - С. 272-273;
20. **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 - Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2017 . - С. 230;
21. **Яценко А.И.** Пористые керамические материалы для фильтрации воды / **А.И. Яценко**, Е.И. Онипко, 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 (0,06/0,03 п.л.);
22. **Яценко А.И.** Повышение прочности пористой керамики с использованием добавок армирующего действия / **А.И. Яценко**, О.А. Тищенко // Студенческая научная весна – 2015: материалы регион. науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области. - Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2015. - С. 216-217 (0,06/0,03 п.л.).

ЯЦЕНКО АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ

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

**1.6.14. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 16.02.2024 г.
Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в издательстве ИД «Политехник»
346428, г. Новочеркасск, ул. Первомайская, 166
mdp-npi@mail.ru