

УДК 691.4:67.08

**ПОВЫШЕНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ОТХОДАМИ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ
И КРАСНЫМ ШЛАМОМ**

Деревянко В.Н., д.т.н., профессор,
*Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия
строительства и архитектуры»*
derev@mail.pgasa.dp.ua

Гришко А.Н., к.т.н., доцент,
Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет
gryshko_anna@mail.ru

Аннотация. В результате проведенных исследований установлено, что для состава на основе отходов Павлоградской Центральной обогатительной фабрики (ЦОФ), суглинка частично диспергированного совместно со шламом Запорожского алюминиевого комбината (ЗалК) количество безопасных пор составляет 77,94 %. Общая пористость составляет 24,33 %. Увеличение содержания отходов Павлоградской ЦОФ более 70 % приводит к снижению количества безопасных пор с 77,94 до 63 % и повышению пористости с 24,33 до 31 %. По результатам проведенных испытаний получен керамический кирпич марок 150 и 200, морозостойкостью 50 циклов, средней плотностью 1600...1750 кг/см³. Истинная плотность – 2660 кг/м³.

Ключевые слова: пористость, керамический кирпич, суглинок, отходы, техногенное сырье, безопасные поры

**ПІДВИЩЕННЯ МОРОЗОСТІЙКОСТІ КЕРАМІЧНОЇ ЦЕГЛИ,
МОДИФІКОВАНОЇ ВІДХОДАМИ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ ТА ЧЕРВОНИМ ШЛАМОМ**

Дерев'янку В.М., д.т.н., професор,
*Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та
архітектури»*
derev@mail.pgasa.dp.ua

Гришко Г.М., к.т.н., доцент,
Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет
gryshko_anna@mail.ru

Анотація. За результатами проведених досліджень встановлено, що для складу на основі відходів Павлоградської Центральної збагачувальної фабрики (ЦЗФ), суглинка частково диспергованого сумісно зі шламом Запорізького алюмінієвого комбінату (ЗалК) кількість безпечних пор складає 77,94 %. Загальна пористість складає 24,33 %. Збільшення вмісту відходів Павлоградської ЦЗФ більше 70 % призводить до зниження кількості безпечних пор з 77,94 до 63 % та збільшення пористості з 24,33 до 31 %. За результатами проведених випробувань, одержано керамічну цеглу марок 150 та 200, морозостійкістю 50 циклів, середньою щільністю 1600...1750 кг/см³. Істинна щільність – 2660 кг/м³.

Ключові слова: пористість, керамічна цегла, суглинок, відходи, техногенна сировина, безпечні пори.

INCREASE OF FROST-RESISTANCE OF CERAMIC BRICK MODIFIED WITH COAL PRODUCTION WASTES AND RED MUD

Derevianko V.N., Doctor of Engineering, Professor,
State Institution of Higher Education «Prydniprovska State Academy of Civil Engineering and Architecture»
derev@mail.pgasa.dp.ua

Hryshko A.M., Ph.D., Assistant Professor,
Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University
gryshko_anna@mail.ru

Abstract. Application of coal production wastes in combination with red mud is of immediate interest, since it will result in the increase of ceramic brick strength and frost-resistance, as well as in the decrease of the burning temperature and reduction of energy and resource consumption for its production.

Under conditions of shortage and ever-growing cost of energy resources in Ukraine, for the purpose of energy saving increase through the burning temperature reduction, the research of the ceramic brick was carried out, in which loamy raw material was modified with the secondary mineral systems such as coal preparation wastes from the Pavlograd Central Coal Preparation Plant (CCPP) and slurries from the Zaporozhye Integrated Aluminium Smelter (ZAIK). The research objective was the improvement of frost-resisting properties of the ceramic brick modified with the coal production wastes and red mud due to the formation of the required quantity of safe pores. The research of micro- and macroporosity was carried out in Germany (IKGB TU Bergakademie Freiberg) with the use of mercury-intrusion porosimeter Pascal 140 and 440 Protec. Research results show that for the composition based on the Pavlograd CCPP wastes and loam being partly dispersed jointly with the ZAIK slurries, quantity of safe pores makes 77.94%. Total porosity makes 24.33%. Increase in the Pavlograd CCPP wastes content over 70% results in the safe pores quantity reduction from 77.94 to 63% and porosity increase from 24.33 to 31%. According to the results of conducted tests, 150–200 grade ceramic brick is produced with frost-resistance of 50 cycles and average density of 1600-1750kg/cm³. True density – 2660kg/m³.

Keywords: porosity, ceramic brick, loam, wastes, man-made raw material, safe pores.

Введение. В настоящее время мировой концепцией сбалансированного развития соответствует рациональное использование и экономия энергетических ресурсов.

Применение угольных отходов производства совместно с красным шламом является **актуальным**, так как будет приводить к повышению прочности и морозостойкости керамического кирпича, а так же к снижению температуры обжига и к снижению энерго- и ресурсозатрат на его производство.

При дефиците и постоянно растущей стоимости энергоресурсов в Украине с целью повышения энергосбережения путем снижения температуры обжига проводились исследования керамического кирпича, в котором суглинистое сырье было модифицировано вторичными минеральными системами в виде отходов углеобогащения Павлоградской Центральной обогатительной фабрики (ЦОФ), шламом Запорожского алюминиевого комбината (ЗАЛК) [1-2].

Теоретические предпосылки. Лессовидные суглинки широко распространены в Украине и практически применяются для производства керамического кирпича на кирпичных заводах, хотя повышенное содержание пылевой фракции в суглинках не позволяет получать керамический кирпич высокого качества и кирпич на основе суглинков имеет трещины и является низкомарочным. Для получения продукции из такого сырья с повышенными прочностными характеристиками и морозостойкостью необходимы избыточные энерго- и материальные затраты.

Для повышения пористости, прочности, снижения температуры обжига и получения необходимого количества стеклофазы в обожженном изделии предлагается применять флюсующую добавку, такую как красный шлам Запорожского алюминиевого комбината в количестве 5...10 %. А также с целью экономии топлива и повышения спекаемости, создания пористости черепка принято вводить топливосодержащую добавку – отходы углеобогащения, не горелые породы из терриконов угольных шахт в количестве 25...28% по массе.

Анализ публикаций. Уже сейчас стройиндустрия все в большей степени ориентируется на производство кирпича из шахтной породы. Такой кирпич имеет высокие показатели механической прочности, морозостойкости и водонепроницаемости, и его производят во многих странах. По следующей технологии, породу, поступающую с углеобогатительной фабрики, сначала тщательно измельчают (крупность частиц менее миллиметра), затем увлажняют до 8 % и подают в пресс, который формует кирпичи. Далее они нагреваются до температуры 850...900°C, с тем чтобы частички угля, находящиеся в массе, полностью выгорели. Это, между прочим, приводит к равномерному и глубинному обжигу кирпича. Использование отходов угледобычи позволяет снизить расход топлива на 75% и обойтись без глины [3].

Если в качестве основного керамического сырья используются аргиллиты, алевролиты или другие породы, изделия из которых после обжига имеют неудовлетворительную структуру, не морозостойки и обладают неудовлетворительными теплоизоляционными свойствами, то углесодержащие отходы применяют в качестве позирующих и отошающих добавок, которые вводятся в шихту в количестве 30...40%. Для этой цели эффективны породы с максимальным количеством выгорающей части и большим содержанием летучих соединений, которые в процессе обжига не участвуют, так как удаляются с дымовыми газами раньше температуры их воспламенения [3].

В ряде зарубежных стран также большое внимание уделяется вопросу использования отходов углеобогащения в производстве керамических изделий. При анализе опубликованных материалов видно, что применяемая на зарубежных предприятиях технология керамических изделий из отходов углеобогащения включает дробление и помол пород до зерен размером не более 3 мм., увлажнение керамической массы до 11...18 %, формование кирпича-сырца пластическим методом с применением вакуум-прессов, сушку и обжиг проводят в туннельных печах с окислительной средой по определенному режиму. Подобные производства организованы во Франции, ФРГ, Японии и в других странах мира [4].

Непосредственно применение отходов углеобогащения в производстве керамических изделий, связано с уменьшением температуры спекания; увеличением морозостойкости полученного кирпича и снижением его средней плотности, а также снижением содержания серы и фтора в отходящих газах печи [5].

Повышение морозостойкости и долговечности конструкций возможно путем создания оптимальной структуры пористости керамического черепка, так как именно соотношение количества безопасных пор (менее 0,1 мкм) и опасных пор (0,1...200 мкм) определяет сопротивление стенового материала попеременному замораживанию и оттаиванию [6-9] и являются актуальными.

Цель исследований. Повышение морозостойкости керамического кирпича, модифицированного отходами углеобогащения и красным шламом, путем создания необходимого количества безопасных пор.

Задачи исследований. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: 1. Для получения необходимой морозостойкости при изменении содержания компонентов определить структуру, прочность и пористость керамического кирпича, модифицированного отходами углеобогащения и красным шламом. 2. Установить зависимость количества безопасной пористости керамического кирпича от изменения соотношения компонентов.

Методика исследований. Исследование микро- и макропористости было выполнено в Германии (IKGB TU Bergakademie Freiberg) на ртутном порозиметре Паскаль 140 и 440,

Протек.

Высокое разрешение позволяет осуществлять измерение распределение пор по размеру, объему пор, площади поверхности пор, плотности и распределению размеров частиц тонкоизмельченных и пористых материалов. Радиус пор от 300 нм до 1,8 мкм, диаметр частиц от 3000 мкм до 15 мкм.

Ртутная порометрия является наиболее широко используемый методом определения распределения пор по длине твердых веществ в диапазоне от макро- до мезопор. Эта методика обеспечивает надежную информацию о распределении пор по размерам, объему порового пространства. Методика основана на вторжение несмачивающей жидкой ртути в пористую систему с приложением давления. Максимальное давление ртути 400. Поверхностное натяжение ртути 480 дин/см. Плотность ртути при температуре 22 °С составляет 13,5414 г/см³. Используя уравнение Вашбуна можно вычислить соответствующее значение размера пор:

$$p = \frac{-2\gamma \cos \Theta}{r}, \quad (1)$$

где, r – радиус поры;

γ – поверхностное натяжение ртути;

Θ – угол контакта;

p – давление.

Метод Паскаля заключается в оптимизации скорости набора давления, что контролируется автоматически, в зависимости от реальной системы пор.

Результаты исследований. Для получения необходимой морозостойкости при изменении содержания компонентов определяли пористость и структуру керамического кирпича с оптимальными показателями прочности при различных температурах [1], модифицированного отходами углеобогащения и красным шламом.

Проводились исследования пористости керамического кирпича состоящего из лессовидного суглинка (комплексно диспергированного совместно с красным шламом Запорожского алюминиевого комбината), отходов Павлоградской ЦОФ, обожженного при температуре 800...870°С.

При проведении исследований было определено распределение пор по размерам в образце, общую пористость, содержание «опасных» (0,1-200 мкм) и «безопасных» (менее 0,1 мкм) пор.

В результате проведения исследований установлено, что увеличение содержания отходов Павлоградской ЦОФ более 70 % приводит к снижению количества безопасных пор с 77,94 до 63 %, увеличению общей пористости с 24,33 % до 31 %, снижению прочности и морозостойкости.

При увеличении количества красного шлама с 10 до 15 % при постоянном содержании отходов Павлоградской ЦОФ происходит возрастание количества безопасных пор с 77,94 % по 83 %. Однако при этом увеличивается средняя плотность. Поэтому, оптимальным количеством вводимых компонентов, обеспечивающих безопасную пористость, и достаточную морозостойкость является: суглинка – 20 % (10 % диспергировано, совместно с 10 % красного шлама), отходов Павлоградской ЦОФ – 70 %.

Количество безопасных пор при данном соотношении компонентов для трехкомпонентной смеси (рис. 1) составило 77,94 %, количество опасных пор – 22,06 % по отношению к общей пористости. Общая пористость составляет 24,33 %.

Количество безопасных пор является достаточным для получения керамического кирпича марки по морозостойкости F50.

Получен керамический кирпич марок 150 и 200, средней плотностью 1600...1750 кг/см³. Средняя плотность образца составляет 1749 кг/м³. Истинная плотность – 2660 кг/м³.

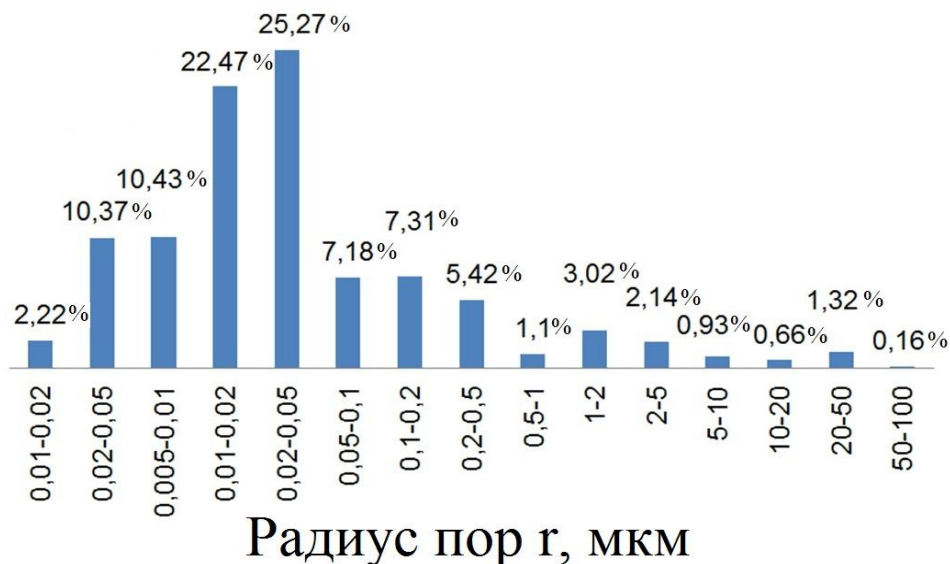


Рис. 1. Распределение пор по размерам в образце, при частичной замене природного суглинистого сырья на 70 % отходов Павлоградской ЦОФ и 10 % красного шлама Запорожского алюминиевого комбината

Макро- и микроструктура керамического кирпича (рис. 2) представлена частицами размером 5...40 мкм, между которыми находятся более мелкие частицы – 0,1...2 мкм. Также керамический кирпич пронизан порами различной конфигурации размерами от 0,1 до 2 мкм.

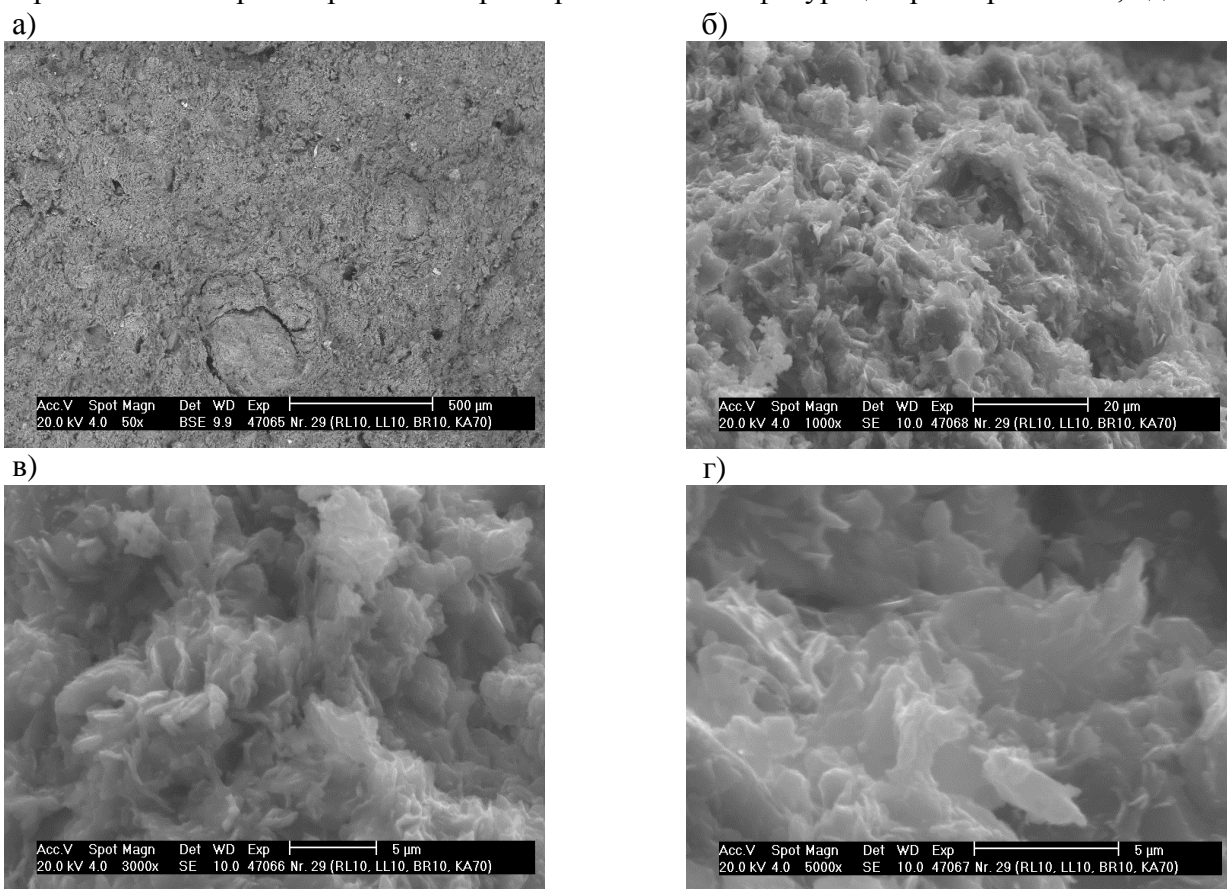


Рис. 2. Макро- (а – $\times 50$) и микроструктура (б – $\times 1000$; в – $\times 3000$, г – $\times 5000$) образца, обожженного при температуре 870°C , изготовленного из комплексно диспергированного сырья, следующего состава, мас. %: отходы ЦОФ – 70; суглинок – 20; красный шлам ЗАЛК – 10

Научная новизна. Повышение безопасной пористости, морозостойкости и прочности при сжатии связано с образованием следующих минералов, упрочняющих структуру: альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), альбита кальциевого, геленита ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$) [7-8].

Установлено, что безопасная пористость состава на основе отходов Павлоградской ЦОФ, суглинка, шлама ЗАЛК составляет 77,94 %, морозостойкость 50 циклов. Общая пористость составляет 24,33 %. Увеличение содержания отходов Павлоградской ЦОФ более 70 % приводит к снижению количества безопасных пор с 77,94 до 63 % и повышению пористости с 24,33 до 31 %.

Установлено, что большее количество коллоидных кремнеземных частиц в образцах, изготовленных из тонкодисперсного техногенного сырья, определенное методом рентгенофазового анализа, а также частиц размером 0,4...1 мкм и коллоидных частиц гематита, определенное методом электронного микроскопического анализа, приводит к большему количеству и площади контактов в единице объема образца, а следовательно, более высокой прочности и морозостойкости.

По результатам проведенных испытаний разработанного керамического кирпича получен кирпич марки 150 и 200, морозостойкостью 50 циклов.

Выводы. Для состава на основе 70 % отходов Павлоградской ЦОФ, 20 % суглинка частично диспергированного совместно с 10 % шлама ЗАЛК количество безопасных пор составляет 77,94 %. Увеличение содержание отходов Павлоградской ЦОФ более 70 % приводит к снижению количества безопасных пор на 14,94 %. Общая пористость увеличивается на 6,67 % и снижается прочность.

Литература

1. Дерев'яно В.М. Зависимость температуры обжига суглинка от содержания органико- и щелочезелесодержащих систем / В.М. Дерев'яно, Г.М. Гришко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2015. – Вип. 60. – С. 71–78.
2. Приходько А.П. Получение керамических материалов на основе техногенного сырья / А.П. Приходько, Н.С. Сторчай, Г.М. Гришко, Ю.Н. Вечер // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы международной научно-технической конференции. – Минск, 2012. – Ч. 1. – С. 64-68.
3. Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов: учебное пособие / В.В. Русина – Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2007. – 224 с.
4. Стороженко Г.И. Заводской опыт внедрения новых технологий для улучшения качества керамического кирпича / Г.И. Стороженко, Р.Я. Шарипов // Строительные материалы, 2005. – № 6. – С. 11-13.
5. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
6. Химическая технология керамики и огнеупоров / [Будников П.П., Балкевич В.Л., Бережной А.С. и др.]; под ред. П.П. Будникова, Д.Н. Полубояринова. – М.: Изд лит-ры по строительству, 1972. – 551 с.
7. Дир У.А. Породообразующие минералы в 5 томах / У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусман. – М.: Мир, 1965. – 1960 с.
8. Абдрахимова Е.С. Влияние фазового состава на морозостойкость керамического кирпича / Е.С. Абдрахимова // Известия вузов. Строительство. – 2008. – № 4. – С. 28-30.
9. Наумов А.А. Увеличение морозостойкости кирпича полусухого прессования минеральной модифицирующей добавки / А.А. Наумов, А.Н. Юндин // Известия вузов. Строительство. – 2011. – № 8-9. – С. 27-31.

Стаття надійшла 15.08.2016