

УДК 620.22:621.763, 05.16.06

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАРЦСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Ступко Т.В., Кравцова Е.Д., Спектор Ю.Е.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: kmp198@inbox.ru;

ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет»,
Красноярск, e-mail: info@kgau.ru

В современных условиях расширяется применение разнородных, в том числе и грубозернистых отходов промышленности в массах для изготовления строительной керамики. Обычно эти виды сырья используются в смеси с глинами и глиносодержащими породами, которые являются связкой между частицами и зернами непластичных компонентов, образуя оболочки вокруг них. В статье представлены результаты исследований по утилизации техногенных кварцсодержащих отходов в технологии облицовочной керамики. В качестве отходов рассмотрены горелая формовочная земля и кварц-полевошпатовый «сорский» песок. Основным химическим компонентом данных отходов является свободный кремнезем SiO_2 , содержание которого в горелой земле и сорских «хвостах» составляет до 90–65 масс. % соответственно. Разработаны составы керамических масс, содержащие от 10 до 60 масс. % кварцсодержащих отходов. Обожженные готовые изделия обладают высокими физико-механическими характеристиками и малыми показателями усадки после спекания. Представлена модель композиционного керамического материала с наиболее плотной упаковкой за счет оптимизации кварцевого скелета на основе техногенных продуктов.

Ключевые слова: горелые формовочные земли, «хвосты» обогащения, молибденовые руды, керамическая масса, фракция, оптимизация, симплекс

EFFICIENCY OF APPLICATION OF MAN-MADE QUARTZ-BEARING PRODUCTS FOR THE MANUFACTURE OF CERAMIC BUILDING MATERIALS

Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Stupko T.V., Kravtsova E.D., Spektor Y.E.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: kmp198@inbox.ru;

Krasnoyarsk State Agricultural University, Krasnoyarsk, e-mail: info@kgau.ru

In modern conditions, expanding the use of different, including coarse-grained waste industry in the masses for the manufacture of building ceramics. Usually these types of raw materials are used in a mixture with clay and clay-containing rocks, which are the link between the particles and grains of non-plastics components, forming a shell around them. The work contains the results of study utilization of man-made quartz-bearing waste in the ceramic technology. Considered as waste land burnt molding and quartz-feldspar «Sora» sand. The main chemical component of the waste is free silica SiO_2 , content in the burning ground and «Sora» «tails», up to 90–65 wt. %, respectively. Developed ceramic material compositions containing from 10 to 60 wt. % quartz-bearing waste. Burned finished products have high physical and mechanical properties and low shrinkage after sintering. The model of the composite ceramic material with the densest packing by optimizing silica skeleton based on man-made products.

Keywords: molding burnt land «tails» of enrichment, molybdenum ore, ceramic mass, fraction, optimization, simplex

Существующая технология керамических строительных материалов, применяемых для внутренней и наружной отделки зданий и сооружений, базируется в значительной мере на использовании качественного привозного сырья, истощенного к настоящему времени в значительной мере.

Представленные экспериментальные исследования направлены на достижение наиболее плотной упаковки фракций (зерен) в прессовке и готовом изделии. Многочисленными исследованиями предложены теоретические и расчетные методы нахождения плотной упаковки монодисперсных и полидисперсных частиц, используемых в технологии строительных материалов. В частности, распространенным подходом является моделирование их структуры с помощью системы твердых сфер. В рамках такой модели задача нахождения состава заполнителя композиционного материала,

обладающего наибольшей плотностью, сводится к задаче о плотной пространственной упаковке сферических частиц [5, 6, 7].

В связи с тем, что используемые в работе порошки промышленных отходов не имеют сферической формы, не представляется возможным выполнить теоретические расчеты по условиям достижения наиболее плотной упаковки и, как следствие, выбор количества отдельных фракций и размеров зерен с целью направленного регулирования плотности упаковки определяли экспериментальным путем.

Целью работы является разработка составов керамических масс с максимальным содержанием кремнеземистых отходов, а также оптимизация композиционного состава отходов с достижением наиболее плотной упаковки керамической шихты на стадии полусухого прессования, обеспечивающей высокие физико-технические свойства готовой продукции.

Материалы и методы исследований

Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы "Netzch". Подготовку и измельчение исходных сырьевых материалов осуществляли на щековой дробилке ШД-6 и кольцевой мельнице ROCKLABS. Фракционирование сырьевых материалов проведено на ситовом анализаторе ВПТ 220. Оптимизацию гранулометрического состава проводили с использованием метода симплекс-решетчатого плана Шеффе, обеспечивающего равномерный разброс экспериментальных данных.

Экспериментальные исследования выполнены на тугоплавкой глине Компановского месторождения Красноярского края. Фазовый анализ глины Компановского месторождения свидетельствует о наличии в глинистой породе глинистых компонентов в виде каолинита и мусковита. Акцессорные минералы представлены в основном кварцем и рутилом. Фазовый анализ сорских «хвостов» свидетельствует о наличии в отходе, преимущественно, свободного кварца, а также рутила, поташа и мусковита. В качестве полевошпатовых минералов присутствует ортоклаз и альбит. Анализ дифрактограммы горелой земли свидетельствует о наличии в отходе в основном кварца и брусита. Также присутствуют минералы калсилита, рутила и кристобалита.

Химический состав отходов и глинистого компонента представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов, масс. %

Материал	Содержание							
	SiO _{2св}	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	CaO + MgO	Fe ₂ O ₃ + FeO	K ₂ O + Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	п.п.п
Глина компановская	4,64	18,03	2,45	3,53	1,55	0,03	62,16	–
Стеклобой	–	2,34	10,26	0,18	29,28	0,19	71,45	–
Сорские «хвосты»	62,05	16,52	6,73	4,18	8,12	–	–	–
Горелая земля	79,17	4,86	4,56	11,14	2,47	0,16	–	2,55

Гранулометрический состав кварцсодержащих отходов представлен на рис. 1.

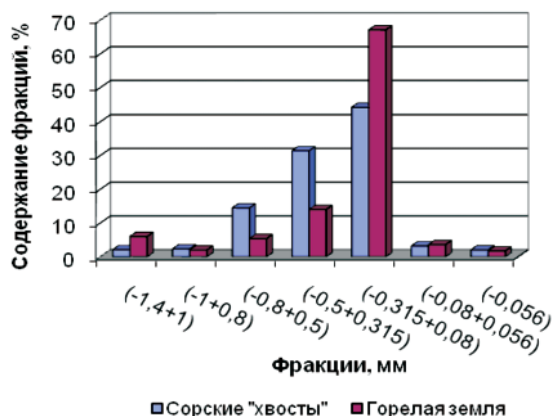


Рис. 1. Гистограмма гранулометрического состава кварцсодержащих отходов

Превалирующей фракцией в кварцсодержащих отходах являются частицы с размером от 0,315 + 0,08 мм.

Результаты исследований и их обсуждение

Основной целью исследований являлось решение задачи максимального использования отходов в керамической шихте без дополнительной переработки. При этом учитывалось, что грубые кварцсодержащие массы со значительным содержанием свободного SiO₂ плохо прессуются и практически не спекаются в процессе обжига. Их использование в керамических массах воз-

можно лишь в совокупности с глиносодержащими породами и специальными комплексными добавками (плавнями), которые выполняют роль технологической связки на стадии полусухого прессования и образуют значительное количество жидкой фазы при спекании. В качестве плавня использовали стеклобой. Под влиянием плавня (стеклобой) за счет вовлечения легкоплавких минералов (альбита и ортоклаза в кварц-полевошпатовом сорском песке) усиливается образование расплава. В этом процессе активное участие, кроме того, принимают кварц и глинистое вещество шихты. Интенсивное образование расплава сопровождается улучшением спекания керамики и формированием новых кристаллических фаз.

Исследование физико-технических свойств сформованных и обожженных керамических материалов проводили на образцах с содержанием отходов от 0 до 60 масс.%. Состав технологической связки соответствовал 50 масс.% глины компановской и 50 масс.% стеклобой. На фиксированном уровне поддерживали температуру обжига (950 °С), относительную влажность формовния (10 масс%), время изотермической выдержки (60 мин) и фракционный состав шихты: (кварцсодержащие отходы фр. –0,315 + 0,08 мм; глина и стеклобой фр. – 0,056 мм).

Характер изменения важнейших физико-механических характеристик облицовочной керамики в зависимости от содержания отходов представлен в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Физико-механические свойства обожженных образцов с использованием горелой формовочной земли

Номер опыта	Количество отходов, масс. %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
1	0	2,16	1,94	35,71
2	10	2,13	2,06	48,83
3	20	2,06	3,47	71,13
4	30	2,00	3,74	68,29
5	40	2,01	4,6	52,37
6	50	1,96	6,06	48,22
7	60	1,94	6,97	37,06

Таблица 3

Физико-механические свойства обожженных образцов с использованием кварц-полевошпатового сорского песка

Номер опыта	Количество отходов, масс. %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
1	0	2,16	1,94	35,71
2	10	2,075	3,17	53,79
3	20	2,08	4,75	76,25
4	30	2,055	5,96	70,1
5	40	2,05	7,52	61,54
6	50	2,05	7,69	56,04
7	60	1,92	8,36	41,25

Модель разработанного облицовочного керамического материала может быть представлена как композиционная. В качестве матрицы композиционного материала выступает глинистый компонент, стеклобой и плавнеобразующие компоненты отходов. Дисперсно-упрочняющим компонентом является кварц, формирующий кварцевый упрочняющий скелет. Источником кварца в композиционном материале являются выбранные для исследований высококварцевые отходы, а также крупнозернистые кварцевые включения глинистого компонента.

Глина и стеклобой представляют собой технологическую связку на стадии формирования как коагуляционных, так и конденсационно-кристаллизационных структур керамического черепка. В процессе обжига глина и стеклобой образуют жидкую фазу, за счет которой происходит процесс жидкофазного спекания со значительной усадкой. Уменьшение количества связки в керамической шихте приводит к тому, что пространство между крупными частицами отходов не заполнено и количество образующейся жидкой фазы недостаточно для образования плотной керамической структуры с высокими физико-техническими характеристиками, что фиксируется по снижению прочности образцов с увеличением количества отходов.

Значительное увеличение количества отходов в шихте приводит к образованию

контактов между частицами и формированию не раздвинутого каркаса. Кварцевый скелет вовлекается в процесс спекания за счет образования на поверхности кварцевых частиц тонких реакционных кварцевых прослоек и механизм спекания можно рассматривать как жидкофазный – твердофазный. Это также приводит к уменьшению огневой усадки образцов. Зависимость усадки керамического материала в процессе обжига представлена на рис. 2. Наличие скелета из крупных зерен кварца позволяет получать облицовочные материалы с незначительными объемными изменениями при обжиге и связанными с этим малыми внутренними напряжениями и деформациями.

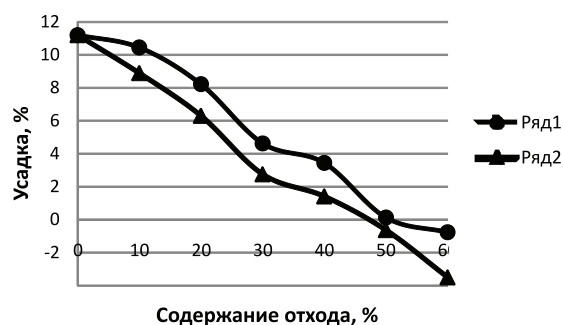


Рис. 2. Зависимость огневой усадки керамического образца от содержания и вида отходов: ряд 1 – горелая формовочная земля; ряд 2 – «сорский» песок

Значительное влияние на физико-механические свойства спеченных материалов оказывает гранулометрический состав кварцсодержащих отходов, входящих в состав керамической шихты.

Принцип достижения наиболее плотной упаковки высококремнеземистых облицовочных масс базировался на достижении строго определенных соотношений отдельных фракций и размеров исходного зерна. В работе реализовывался принцип подбора так называемой «прерывной» укладки, при которой между зернами заданных фракций зерна промежуточных размеров отсутствуют [3, 4]. В соответствии с представлениями, зерна самой крупной фракции образуют скелет, пустоты которого заполняются следующей фракцией. Новые пустоты могут заполняться третьей фракцией и т.д. (размер мелкой фракции должен быть не менее чем в 5–10 раз меньше размера крупной фракции).

Идеализируя представление о шарообразной форме частиц, рассмотрим раз-

личные варианты их укладки. На рис. 3,а изображена разработанная модель упаковки двухфракционной системы: отход фр. $(-0,315 + 0,08 \text{ мм})$ – глина, стеклобой, фр. $(-0,056 \text{ мм и менее})$. Из рисунка видно, что реализуется принцип наиболее плотной упаковки, зерна мелкой фракции заполняют пустоты между зернами более крупной фракции. На рис. 3,б изображена модель упаковки двухфракционной системы: отход фр. $(-0,08 + 0,056 \text{ мм})$ – глина, стеклобой фр. $(-0,056 \text{ мм и менее})$. Принцип наиболее плотной упаковки реализуется в меньшей степени. На рис. 3,в – модель упаковки однофракционной системы: отход – глина, стеклобой, т.к. все составляющие имеют размер фракции $-0,056$ и менее, при этом принцип наиболее плотной упаковки не выполняется. Рис. 3,г демонстрирует наибольший эффект уплотнения с использованием трехфракционной системы с «прерывной» укладкой.

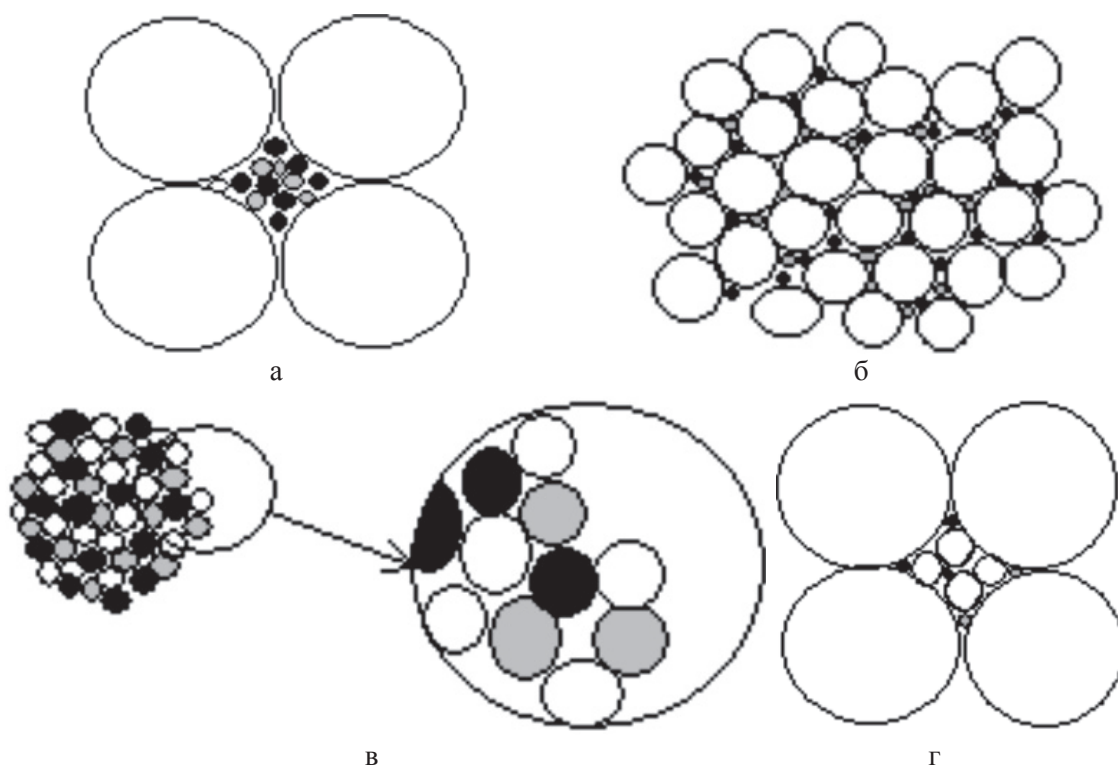


Рис. 3. Модель упаковки структуры:
 ○ – отход; ● – глина; ● – стеклобой

Оптимизацию фракционного состава проводили на фиксированном составе шихты (масс, %), соответствующем соотношению компонентов: глина – 20; кварцсодержащие отходы – 55; стеклобой – 25. Для оптимизации фракционного состава горелой земли и сорских «хвостов» реализован симплекс-решетчатый план третье-

го порядка для трехкомпонентной смеси. Исследованы следующие факторы: содержание фракции $-0,315 + 0,08 \text{ мм}$ (x_1); содержание фракции $-0,08 + 0,056 \text{ мм}$ (x_2); содержание фракции менее $-0,056 \text{ мм}$ (x_3). На фиксированном уровне поддерживали температуру обжига (950°C), относительную влажность формовая (10 масс, %),

время изотермической выдержки (60 мин) и размер фракций глины и стеклобоя ($-0,056$ мм). В качестве параметров оптимизации фракционного состава выбрали показатели, характеризующие керамическую шихту как дисперсную систему: насыпная плотность, плотность утряски и коэффициент упаковки $K_{\text{тв}}$ [1, 2].

В качестве параметров, характеризующих конденсационно-кристаллизационную

структуру керамики по разработанной модели, выбрали: прочность сформованных и высушенных образцов, водопоглощение, кажущуюся плотность и прочность на сжатие спеченных образцов.

Результаты исследования влияния фракционного состава кварцосодержащих отходов на конденсационно-кристаллизационные свойства обожженных керамических материалов представлены на рис. 4 и 5.

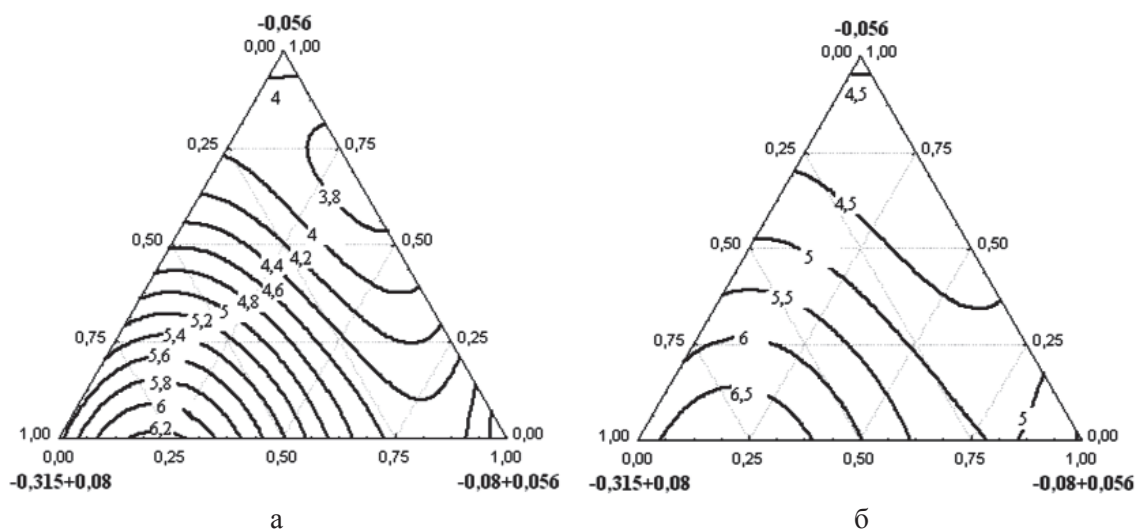


Рис. 4. Проекция линий равной прочности сухих необожженных образцов на основе горелой земли (а) и сорских «хвостов» на трехкомпонентный симплекс

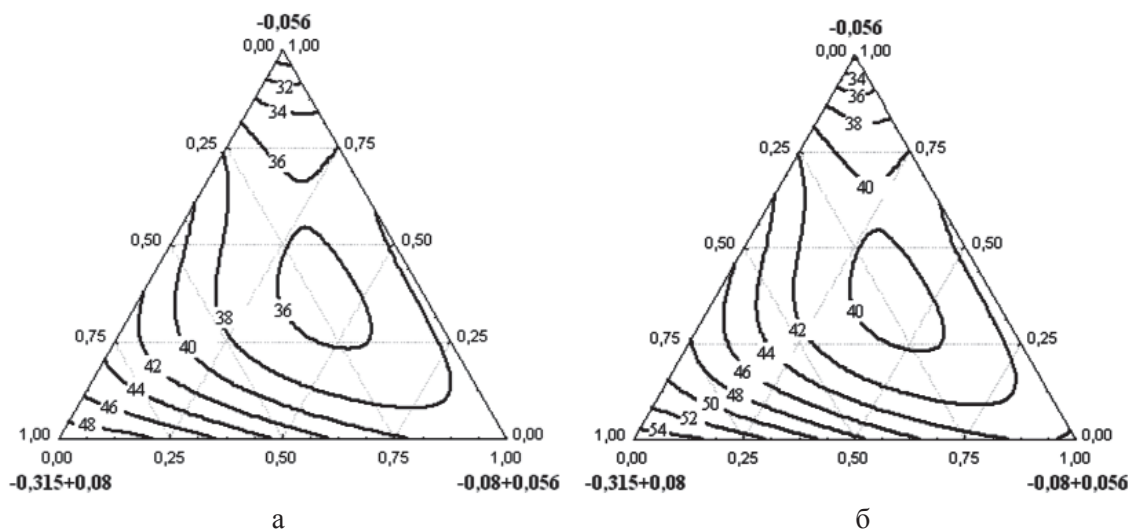


Рис. 5. Проекция линий равной прочности обожженных образцов шихты на основе горелой земли (а) и сорских «хвостов» на трехкомпонентный симплекс

Максимальные значения прочности для сухих необожженных образцов достигаются при использовании монофракции кварцосодержащих отходов $x_1 = -0,315 + 0,08$ мм – 100 масс.%, а также двухфракционной системы $x_1 = -0,315 + 0,08$ мм 65–98 масс.% и $x_3 = -0,08 + 0,056$ мм 2–35 масс.%.

Анализ данных рис. 5 свидетельствует, что диапазон достигнутой прочности обожженных образцов шихты на основе горелой земли составляет от 32 до 48 МПа, а для сорских «хвостов» от 40 до 55 МПа. При этом достижение максимальных значений прочности происходит при исполь-

зовании как крупной монофракции горелой земли, так и двухфракционной системы $-0,315 + 0,08$ мм – 70–80 масс. % и фракции $-0,056$ мм – 20–30 масс. %.

Заключение

В результате проведенных исследований разработаны составы керамических масс, позволяющие получать керамические материалы, содержащие от 10 до 50 масс. % и более кварцсодержащих отходов с высокими физико-техническими характеристиками и малыми показателями усадки после спекания. Представлена модель композиционного керамического материала с наиболее плотной упаковкой за счет оптимизации кварцевого скелета на основе техногенных продуктов.

Список литературы

1. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М. Прогнозирование свойств облицовочной строительной керамики на базе промышленных отходов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия техника и технологии. – 2011. – № 5. – С. 547–556.
2. Повышение плотности упаковки керамических масс на основе кремнеземистых техногенных продуктов / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, М.Н. Васильева, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – № 6. – URL: www.science-education.ru/100-5148.
3. Кондратенко В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства. – М.: Композит, 2005. – 512 с.
4. Кондратенко В.А., Пешков В.Н., Следнев Д.В. Определение оптимальных параметров формования сырца при полусухом способе прессования // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 1.
5. Локтев И.И. О моделировании некоторых технологических свойств дисперсионных материалов // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 6. – С. 85–88 с.
6. Королев Л.В., Лупанов А.П., Придатко Ю.М. Анализ упаковки полидисперсных частиц в композитных строи-

тельных материалах // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 6 – С. 105–108.

7. Королев Л.В., Лупанов А.П., Придатко Ю.М. Плотная упаковка полидисперсных частиц в композитных строительных материалах // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 6. – С. 109–114.

References

1. Eromasov R.G., Nikiforova E.M. Forecasting properties of facing construction ceramics on the base of industrial wastes. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, no 5, 2011 pp. 547–556.
2. Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Simonova N.S., Vasileva M.N., Taskin V.Yu. Increase the packing density of ceramic materials based on siliceous man-made materials // Modern problems of science and education, 2011. no. 6. URL: www.science-education.ru/100-5148.
3. Kondratenko V.A. Ceramic wall materials: optimizing their physical and technical properties and technological parameters of the production. M: Composite. 2005. 512 p.
4. Kondratenko V.A., Peshkov V.N., Slednev D.V. Determination of optimal parameters for molding adobe semidry pressing method // Construction materials, equipment, technologies of XXI century, no 1, 2006. pp. 28–30.
5. Loktev I.I. On the modeling of some technological properties of dispersion materials // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, T. 308, no 6, 2005. pp. 85–88.
6. Korolev L.V., Lupanov A.P., Pridatko Yu.M. The analysis of polydisperse particles packing in composite building materials // Modern problems of science and education, 2007. no 6. pp. 105–108. URL: www.science-education.ru/23-734.
7. Korolev L.V., Lupanov A.P., Pridatko Yu.M. Close-packed arrangement of polydisperse particles in composite building materials // Modern problems of science and education, 2007. no 6. pp. 109–114. URL: www.science-education.ru/23-741.

Рецензенты:

Михлин Ю.Л., д.х.н., главный научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск;

Бурмакина Г.В., д.х.н., старший научный сотрудник, главный научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.

Работа поступила в редакцию 21.01.2013.