

М. И. Рыщенко, проф., д-р техн. наук  
Е. Ю. Федоренко, проф., д-р техн. наук  
Л. В. Присяжная, асп.

fedorenko\_e@ukr.net(НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина)

## **СТЕНОВОЙ И ДОРОЖНЫЙ КЛИНКЕР НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Благодаря комплексу высоких физико-механических свойств, долговечности, экологичности и архитектурной выразительности керамический клинкер занимает лидирующие позиции на рынке материалов для строительной индустрии. На фоне повсеместного истощения промышленных запасов кондиционного глинистого сырья перспективным для развития технологии клинкерных керамических материалов является использование широко распространенных неспекающихся полиминеральных глин в комбинации с материалами техногенного происхождения, способными интенсифицировать процессы спекания и фазообразования при использовании энергосберегающих режимов обжига. Такие материалы образуются как на горнодобывающих предприятиях, так и на заводах химического синтеза, где их накопление представляет серьезную экологическую проблему для промышленно развитых регионов страны. Эффективное использование техногенных материалов в производстве строительной клинкерной керамики позволит не только комплексно решить проблему расширения сырьевой базы и повышения качества продукции, но благодаря вовлечению в производство широко распространенных в природе полиминеральных глин будет способствовать рациональному природопользованию, а также улучшению экологической обстановки промышленно перегруженных регионов благодаря многотоннажной утилизации отходов.

Целью настоящих исследований являлась разработка составов масс для получения клинкерного кирпича при широком использовании отходов использования в качестве флюсующего, упрочняющего и окрашивающего компонентов масс.

В рамках проведения исследований изучены отходы производства ферротитана (НПП «Матеко», г. Днепропетровск), ежегодные объемы образования которых составляют около 400 тыс. тонн. Сырьем для производства ферротитана является титановый концентрат, получаемый алюмотермическим восстановлением оксидов. Смесь титанового концентрата и порошкового алюминия подвергают термообработке в интервале температур  $800 \div 1100$  °С, получая в результате реакции металлический титан и  $Al_2O_3$ . Образующийся шлак, содержит

до 20 % непрореагировавшего  $TiO_2$ . Химический состав отхода представлен преимущественно оксидами алюминия и титана (таблица 1).

**Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов**

| Сырьевые материалы                           | Содержание компонентов, мас. %<br>(по данным химического анализа) |                                |                                |                  |      |      |                   |                  |       |
|--|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|-------|
|  | SiO <sub>2</sub>  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | в.п.п |
| Глина лужковская полиминеральная             | 67,91   | 13,36                          | 6,66                           | 0,94             | 1,41 | 0,74 | 0,86              | 1,59             | 6,53  |
| Глина артемовская каолинито-гидрослюдистая   | 70,75   | 18,78                          | 1,09                           | 1,24             | 0,58 | –    | 0,80              | 1,90             | 4,86  |
| Отходы производства ферротитана НПП «Матеко» | –   | 78,70                          | 1,30                           | 20,00            | –    | –    | –                 | –                | –     |
| Отходы обогащения пегматитов ООО «Георесурс» | 74,56   | 14,30                          | 0,74                           | 0,08             | 0,45 | 0,25 | 4,40              | 4,47             | 0,75  |

По данным РФА оксид титана в отходах находится в форме рутила, а  $Al_2O_3$  – в форме корунда. Присутствие в керамических массах рутила, стабильного при температуре более 960 °С, будет способствовать формированию цветонесущих фаз, придающих изделиям желтый цвет, а наличие корунда позволит улучшить прочностные характеристики клинкерной керамики.

В качестве флюсующего компонента клинкерных масс использовали отходы обогащения пегматитов (ТОВ «Георесурс», с. Лозоватка Кировоградской обл.). Технология обогащения заключается в предварительном дроблении породы, рассеиве на фракции и сухой электромагнитной сепарации продуктов крупной и средней фракции. Преимуществом использования этих отходов является низкое содержание красящих оксидов (табл. 1), а также тонкодисперсное состояние (содержание фракций менее 0,5 мм 98 %), что исключает необходимость использования дополнительного помольного оборудования.

Для осветления керамического черепка в состав масс вводили каолинито-гидрослюдистую глину Артемовского месторождения. В качестве основного глинистого сырья применяли полиминеральную глину Лужковского месторождения (Харьковская обл.), содержащую монтмориллонит (8,9 %) и опоку (4 %). Данная глина по существующей классификации относится к типу неспекающихся кислых глин с высоким содержанием красящих оксидов. Водопоглощение керамики из лужковской глины ( $W=10,7$  %), обожженной при 1100 °С, превышает нормы для клинкерных материалов [1]. Химические составы глин представлены в таблице 1. Разработку масс для получения керамических клинкерных материалов желтой цветовой гаммы проводили с использованием симплекс-решетчатого метода неполного третьего

порядка, суть которого заключается в получении аналитической зависимости свойств от состава материала при использовании специальных алгоритмов [2]. Факторами варьирования при проведении эксперимента служило содержание компонентов масс: беложгущейся артемовской глины (ГА = 30÷39 мас. %), отходов ферротитанового производства (ФТО = 6÷15 мас. %), отходов обогащения пегматитов (ООП = 15÷24 мас. %) при постоянном содержании лужковской глины (ЛГ = 40 масс. %) как основного глинистого компонента. Область исследованного факторного пространства представлена на рис. 1.

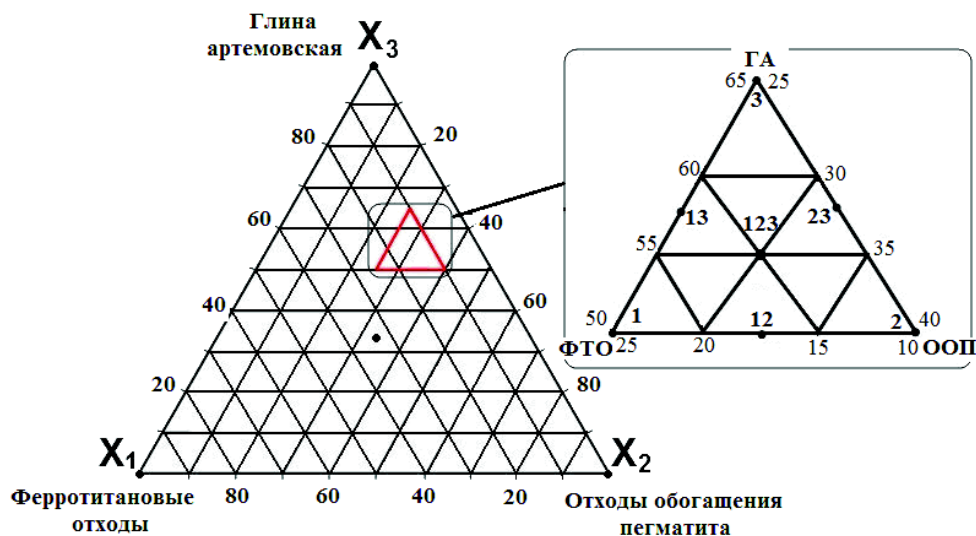


Рисунок 1 – Область исследуемого факторного пространства

В качестве откликов при проведении планируемого эксперимента анализировали основные свойства клинкерных керамических изделий: водопоглощение ( $W$ ), прочность на сжатие ( $\sigma_{сж}$ ) и цветовые характеристики ( $L$ ,  $A^*$ ,  $B^*$ ) в соответствии с колориметрической системой  $L^*A^*B^*$  Международного колориметрического общества, количественно отражающих светлоту объекта и долю четырех основных цветов: красного и зеленого (коэффициент  $A^*$ ), желтого и синего (коэффициент  $B^*$ ). В результате статистической обработки данных с использованием стандартного инженерного пакета „STATISTICA” получены уравнения регрессии, адекватно описывающие зависимости «состав – свойство»:

$$W = 4,9 \cdot X_1 + 2,52 \cdot X_2 + 2,83 \cdot X_3 + 1,96 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,54 \cdot X_1 \cdot X_3 + 4,62 \cdot X_2 \cdot X_3 - 3,12 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=3,5\% \quad (\%)$$

$$\sigma_{сж} = 40,0 \cdot X_1 + 38,0 \cdot X_2 + 70,0 \cdot X_3 + 116 \cdot X_1 \cdot X_2 + 16 \cdot X_1 \cdot X_3 + 56 \cdot X_2 \cdot X_3 - 600 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=4,0\% \quad (\text{МПа})$$

$$L = 47,67 \cdot X_1 + 48,32 \cdot X_2 + 47,35 \cdot X_3 + 8,54 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,68 \cdot X_1 \cdot X_3 + 11,02 \cdot X_2 \cdot X_3 - 3,74 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=3,2\% \quad (\%)$$

$$A^* = 18,81 \cdot X_1 + 16,74 \cdot X_2 + 21,36 \cdot X_3 - 0,62 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,62 \cdot X_1 \cdot X_3 + 5,0 \cdot X_2 \cdot X_3 - 40,95 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=3,8\%$$

$$B^* = 33,12 \cdot X_1 + 34,17 \cdot X_2 + 36,52 \cdot X_3 + 4,42 \cdot X_1 \cdot X_2 + 5,92 \cdot X_1 \cdot X_3 + 6,94 \cdot X_2 \cdot X_3 - 39,24 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=3,6\%$$

На основе комплексного анализа полученных данных установлена оптимальная область составов, использование композиций которой обеспечивает получение качественных клинкерных керамических материалов, масс. %: глина лужковская (полиминеральная) – 40; глина артемовская (каолинито-гидрослюдистая) – 37÷39; отход обогащения пегматитов – 15÷18; отход ферротитанового производства – 6÷7. В результате исследований получен стеновой и дорожный клинкер желтой цветовой гаммы (соломенного, янтарного, шафранового и горчично-желтого цветов).

С использованием РФА исследован фазовый состав оптимальных образцов, обожженных при 1100 °С. Установлено, что фазовый состав желтого клинкера представлен преимущественно муллитом ( $d/n = 0,54; 0,3437; 0,2699; 0,2554; 0,243; 0,2296; 0,220$  нм) и кварцем ( $d/n = 0,426; 0,3347; 0,2458; 0,2282; 0,2238; 0,2128; 0,198$  нм) и корундом ( $d/n = 2,085; 2,552; 3,479; 1,800$  нм). Цветонесущей фазой, придающей изделиям желтый цвет, является рутил ( $d/n = 0,3239; 0,2458; 0,2282$  нм). Полученные данные позволяют заключить, что наличие фаз муллита и корунда, повышающих прочность керамического клинкера, является результатом введения в массу отхода ферротитанового производства, содержащего 78 мас. %  $Al_2O_3$  в виде корунда.

С использованием полученных данных при температуре 1100 °С получен желтый клинкерный кирпич «Янтарь» с водопоглощением  $W = 2,8$  %, прочностью на сжатие  $\sigma_{сж} = 68$  МПа и морозостойкостью  $F > 300$  циклов, который удовлетворяет требованиям ДСТУ Б В.-2.7-245-2010 к стеновому и дорожному клинкеру марки М600.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Строительные материалы. Изделия керамические клинкерные. Технические условия : ДСТУ Б В.2.7-245:2010. – [введ. 2010-12-16]. – К.: Министерство регионального развития и строительства Украины, 2011.

2 Самарский А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры / А. А.Самарский, А. П. Михайлов. – М.: Физматлит, 2002.