

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РЕСПУБЛИКИ КА-
ЗАХСТАН**

**Западно-Казахстанский аграрно-технический
университет имени Жангир хана**

**РАЦИОНАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕ-
РИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД
ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА**

Уральск 2020

УДК: 621.315.612: 552.52(574.1)

ББК: 38.31

Р-27

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

рекомендовано к изданию Ученым советом

Западно-Казахстанского аграрно-технического университета имени Жангир хана (протокол № 1 от 27.08.2020 года)

Рецензенты:

Сарсенбаев Б.К., доктор технических наук, академик Национальной академии Горных наук, заведующий лабораторией НИИ «Строительных материалов, строительства и архитектуры» НАО ЮКУ им.М.Ауезова

Нуралин Б.Н. доктор технических наук, профессор НАО «Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана»

Монтаев, С.А. Рациональные технологии керамических материалов на основе переработки глинистых пород Западного Казахстана / С.А. Монтаев, Б.Т. Шакешев, С.М.Жарылгапов, М.Ж. Рыскалиев. – Уральск: Зап. Казахст. аграр.-техн. ун.-т им. Жангир хана, 2020. – 254 с.

В монографии представлены результаты комплексных исследований по переработке глинистых пород Западного Казахстана с целью получения керамического дорожного материала (керамдора) и керамического кирпича по ресурсо и энергосберегающей технологии.

Предложены новые технологические решения для производства керамдора и керамического кирпича с использованием глинистых пород Западного Казахстана в композиции модифицирующих добавок с учетом доминирующих факторов подготовки сырья, формования, сушки и обжига.

Значительное внимание уделено исследованию закономерностей изменения физико-механических свойств от компонентного состава керамических масс, а также процессам структурообразования, протекающих при термической обработке керамических композиций.

Разработаны рациональные технологические параметры производства керамического дорожного материала (керамдора) и керамического кирпича, позволяющие вовлекать крупнотоннажные техногенные ресурсы, сократить энергозатраты и гарантированно получать изделия с заданными свойствами.

Монография предназначена для инженерно-технических работников строительной индустрии, а также научных работников, студентов, магистрантов и докторантов строительных специальностей.

ISBN 978-601-319-255-0

НАО «Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана», 2020

Содержание

Введение	6
1. Состояние и перспективы использования природного и техногенного сырья для производства керамических материалов.....	12
1.1. Анализ факторов, формирующих основу процессов формования и сушки керамических масс.....	12
1.2. Особенности структурообразования керамических масс в процессе обжига.....	18
1.3. Современное состояние использования отходов промышленности в производстве керамдора и керамического кирпича.....	26
Выводы по главе 1.....	35
2. Химико-минералогический состав и свойства глинистого сырья и отходов промышленности.....	37
2.1. Характеристика сырьевых материалов.....	37
2.2. Основные методики исследований.....	49
2.2.1. Методы исследования структуры и фазовых превращений.....	54
2.2.2. Методика исследований физико-механических свойств керамических масс.....	56
2.2.3. Методика исследований при термообработке керамических масс.....	60
2.2.4. Статистическая обработка результатов эксперимента.....	61
3. Анализ качества стеновой керамики и исследование процессов, связанные с фазовыми и химическими превращениями в суглинках при их термической обработке.....	75
3.1. Анализ современного состояния технологии в существующих заводах по производству строительного кирпича.....	75
3.2. Анализ качества стеновой керамики и исследование процессов, связанные с фазовыми и химическими превращениями в суглинках.....	80
Выводы по главе 3.....	88
4. Исследование процессов спекания гранулированных фосфорных шлаков.....	89
4.1. Анализ изученности процессов спекания и структурообразования гранулированных фосфорных шлаков.....	89
4.2. Исследование процессов спекания гранулированных фосфорных шлаков различной дисперсности.....	91
Выводы по главе 4.....	99
5. Технология стеновой керамики в сырьевых системах: гранулированный фосфорный шлак-глина-зола ТЭЦ и гранулированный фосфорный шлак-суглинок-угольная	

пыль.....	100
5.1. Разработка и исследования керамических масс в сырьевых системах шлак-глина-зола (ШГЗ), шлак-суглинок-угольная пыль (ШСУ).....	100
5.2. Исследование процессов структурообразования в керамических массах.....	113
5.2.1. Сырьевая система: шлак- глина-зола ТЭЦ.....	114
5.2.2. Сырьевая система: шлак-суглинок-угольная пыль.....	119
5.3. Влияние температуры обжига на физико-механические свойства керамических масс.....	125
5.4. Исследование и разработка технологических параметров получения строительной керамики из разработанных составов керамических масс.....	130
5.4.1. Исследование и разработка процессов подготовки сырьевых материалов	130
5.4.2. Разработка и подбор оптимального фракционного состава керамических масс.....	138
5.4.3. Исследования и разработка технологических параметров формования, сушки и обжига изделий.....	145
6. Технология стеновой керамики в сырьевых системах: барханный песок-шлак-глина и глинистые сланцы-шлак...	158
6.1. Разработка и подбор оптимальных составов керамических масс.....	158
6.1.1. Сырьевая система глинистые сланцы-шлак.....	158
6.1.2. Сырьевая система барханный песок-шлак-глина.....	159
6.2. Исследование процессов структурообразования в керамических массах.....	164
6.2.1. Сырьевая система глинистые сланцы-шлак.....	164
6.2.2. Сырьевая система: барханный песок-шлак-глина.....	172
6.3. Влияние температуры обжига на физико-механические свойства керамических масс.....	186
6.4. Исследование и разработка технологических параметров получения строительной керамики из разработанных составов керамических масс.....	190
6.4.1. Исследование и разработка процессов подготовки сырьевых материалов.....	190
6.4.2. Разработка и подбор оптимального фракционного состава керамических масс.....	197
6.4.3. Исследование и разработка технологических параметров формования, сушки и обжига изделий.....	204
Выводы по главе 5 и 6.....	214
7. Реализация результатов исследования в производствен-	

ных условиях.....	219
7.1. Использование разработанных составов сырьевых смесей в качестве инициаторов спекания и кристаллизации для производства керамического кирпича пластического формования.....	219
7.2. Производственное внедрение результатов исследования.....	227
Заключение.....	234
Список литературы.....	238

Введение

В Республике Казахстан ежегодно растут темпы жилищного, промышленного, дорожного и сельскохозяйственного строительства. Кроме того осваиваются новые месторождения нефти и газа, прокладываются новые магистрали нефти - и газопроводов.

Для успешной реализации этих глобальных государственных задач требуются научно - инновационные подходы обеспечения строительной индустрии новыми эффективными строительными материалами.

Особое место в обширной номенклатуре строительных материалов занимает материалы, получаемые по технологии керамики благодаря их уникальным свойствам как долговечность, легкость, низкая теплопроводность, эстетичность, и экологичность, морозостойкость, а также прочностные показатели. В настоящее время самыми востребованными материалами в сфере строительства являются керамический дорожный материал (керамдор) и керамический кирпич.

Однако современные тенденции развития стройиндустрии по критерию рационального природопользования требует научного подхода по дальнейшему обеспечению производства строительных материалов доступными сырьевыми ресурсами, снижению трудозатрат и энергоресурсов.

Наибольшую долю в строительстве объектов во всем мире занимают крупные и мелкие заполнители для производства бетонов, железобетонных конструкций, асфальтобетонов, в качестве балластов в дорожных конструкциях, а также в составе конструктивных элементов при строительстве специальных объектов особого назначения (мосты, тоннели, путепроводы и т.п.).

В целом доля крупных и мелких заполнителей в составе выше названных изделий и конструкций, включая, конструкции автомобильных и железных дорог, составляет 65-85%. Однако месторождения горных пород, пригодных для производства крупных и мелких заполнителей на территории Республики Казахстан расположены неравномерно.

В результате потребность отдаленных регионов в крупных и мелких заполнителях решается транспортировкой железнодорожным и автомобильным транспортом. Транспортировка больших объемов этих материалов значительно удорожает их себестоимость. Например, щебень, производимый в карьере в Актюбинске (Актюбинская область), реализуется по цене 1000-1500 тенге за 1 тонну. Транспортировка этого щебня на расстояние 550-600 км до города Уральска (Западно-Казахстанская область) приводит к удорожанию до 5500-6500 тенге за 1 тонну, т.е. удорожание составляет более, чем в 5 раз. Такое положение дел приводит к повышению себестоимости всех строительных объектов и дорожное строительство в целом.

В районах, где отсутствуют горные породы для производства крупных и мелких заполнителей, возникает необходимость разработки инновационных технологий искусственных материалов на основе переработки, нетрадиционных местных природных и техногенных сырьевых ресурсов.

Поэтому, вопросы совершенствования технологии производства искусственных заполнителей, являются актуальной задачей касательно вовлечения новых видов сырья, увеличения производительности технологического цикла по критерию энергоэффективности и ресурсосбережения.

Одним из перспективных материалов, способствующих частичной или полной замене природных крупных заполнителей в виде щебня является керамический дорожный материал (керамдор). Этот материал представляет собой спеченный (термообработанный) гранулированный материал различной фракций, получаемый на основе переработки широко распространенных местных глинистых пород.

Имеются многогранные и обширные исследования ученых в этом направлении [1]

Все эти исследования были посвящены разработке технологии производства керамдора на основе глин различных месторождений.

Автором работы [2] исследовано глинистое сырьё в районах, испытывающих дефицит нерудных материалов, с целью определения его пригодности для производства высокопрочного керамического заполнителя. В результате проведенных исследований автором получен новый вид высокопрочного керамического материала из глинистого сырья, названный керамлитовым гравием, отличающийся тем, что на поверхности его зерен имеется активная оболочка толщиной 0,1-0,15 мм из смеси карбонатной породы (известняка) с глиной.

В последнее время особую актуальность приобретает научные исследования, посвященные использованию крупнотоннажных отходов промышленности в технологии производства легких заполнителей [3, 4].

Разработанная новая технология основана на технологических решениях переработки мелкодисперсных отходов углеобогащения на обогатительных фабриках для производства аглопорита. Аглопорит, как пористый заполнитель эффективен в конструкционных легких бетонах и в дорожном строительстве.

По сравнению с керамзитом аглопорит по разработанной технологии отличаются повышенными прочностными показателями и низкими значениями средней плотности. Кроме того, готовая продукция имеет низкую себестоимость из-за использования в качестве основного сырья отхода промышленности.

В работе [5] зола использована в качестве основного сырья для получения керамического кирпича. Полученный керамический кирпич обладают улучшенными физико-механическими свойствами и не выделяют вредных веществ для окружающей среды.

Сфера использования зол значительно расширяется. В результате совместного спекания золы и глины установлена возможность получения микрофильтрационной мембраны для очистки эмульсии «масло в воде». Кристаллы муллитовых волокон, образующихся в результате совместного спекания, обеспечивают отличную термостойкость и стабильность усадки, улучшает пористость и повышает прочность на изгиб подложки. В результате снижается стоимость

сырья, энергетические затраты и продолжительность приготовления керамической мембраны [6].

Зола совместно с другими отходами производства использована для получения частично остеклованного пористого керамического материала. Результаты исследований показали, что увеличение температуры спекания, может ускорить образование жидкой фазы и увеличение размера пор, что приводит к более высокой пористости и более низкой насыпной плотности. С добавлением золы структура пор отличается равномерным размером и распределением. Таким образом, можно добиться хорошего распределения, высокой пористости и высокой прочности на сжатие. Кроме того, частичное стеклование керамических пеноматериалов способствует повышению их химической устойчивости [7].

Одним из перспективных направлений использования золы является получение легких заполнителей совместно с стеклобоем. Стеклопорошки, полученные в результате помола оконного стеклобоя, смешивают с золой и обжигают с целью получения легких заполнителей.

В результате спекания смеси при 1050 °С и 1250 °С, образуются новые кристаллические фазы как диопсид (MgCaSiO_6) и волластонит (CaSiO_3), что способствует улучшению реакции спекания из-за их относительно низких температур плавления и пористо-кристаллической структуры легкого заполнителя [8].

Одним из стратегических направлений современного индустриального строительства в Казахстане является повышение энергоэффективности зданий и сооружений путем снижения массы сборных бетонных и железобетонных конструкций и их теплопроводности.

В этом плане весьма эффективна замена природного щебня легкими искусственными пористыми заполнителями, что обеспечивает снижению массы конструкции на 20-50 %. При этом, снижается теплоотдача зданий, повышается их уровень теплозащиты, паропроницаемости, что ведет к повышению комфортности проживания [9].

Поэтому создание материалов различного функционального назначения с высоким уровнем эксплуатационных свойств является основной задачей современного материаловедения. Подобный подход позволяет реализовать принципиально новые технологические решения в получении новых эффективных материалов.

Сырьевой базой для производства стеновой керамики в Республики Казахстан служат месторождения суглинков, которые имеются почти во всех областях. Именно на эти сырьевые ресурсы ориентированы существующие кирпичные заводы.

Керамический кирпич имеет значительные преимущества перед силикатным кирпичом и бетонными изделиями. Во-первых, они имеют лучшие теплопроводные свойства, чем бетон и силикатный кирпич, во-вторых, область применения керамического кирпича несколько шире из-за их водостойкости, а также стойкости их к различным агрессивным средам. Кроме того, керамический

кирпич считается самым экологически чистым продуктом за счет использования чистого глинистого природного сырья.

В настоящее время одним из острых проблем производства керамического кирпича являются большая ресурсо- и энергоемкость и низкие прочностные показатели готовых изделий. Из-за нестабильности химического состава су-глинков при обжиге изделий не полностью протекают процессы минерально- и структурообразования даже при высоких температурах обжига ($T = 1000...1050^{\circ}\text{C}$).

В результате топливно-энергетические ресурсы тратятся на выпуск некачественных продукции, а чтобы покрыть эти затраты промышленники вынуждены поднимать цены на готовую продукцию низкого качества.

В связи с изложенным следует искать другие пути решения проблемы - изыскания новых источников сырья способствующих созданию армированной каркасной структуры и повышению активности взаимодействия компонентов смеси при условии снижения температуры спекания.

Вопрос ресурсосбережения в производстве строительной керамики должна решаться в комплексе рационального использования природных ресурсов, отходов промышленности и охраны окружающей среды.

Разнообразие вторичных сырьевых ресурсов - многотоннажных отходов промышленности, по химическому и минералогическому составу подчас не уступающих добываемому из недр земли сырью, а иногда по технологическим кондициям и превосходящих его требует высококвалифицированного подхода к эффективному использованию этих ресурсов в строительстве.

К настоящему времени из недр земли извлекается 15 млрд.т. горной массы в год, из которой в хозяйственный оборот вовлекается только 5 млрд.т., остальные две трети остаются в отвалах [10].

В отвалохранилища на протяжении многих лет направляются вскрышные известняки, огнеупорные глины, каолинистое сырье, песчаники, кварциты, доломиты, фосфатные и нефелиновые отходы обогащения, солевые шламы и т.д.

Значительный источник вторичных ресурсов на юге Казахстана это золы и шлаки энергетического, химического и металлургического комплексов, в отвалах которого находится более 1,2 млрд.т. этого технического сырья.

До сего времени в хозяйственный оборот вовлекается только десятая часть зол и шлаков, менее 4% фосфогипса и отходов углеобогащения, а отходы горнопромышленного комплекса остаются нетронутыми.

Постоянно требует к себе внимание более 200 млн.т. отходов фосфогипса, 600 млн.тонн металлургических шлаков, отходы флотационного обогащения руд цветных и редких металлов, пиритные огарки, фосфатные и вандиевые, титансодержащие шлаки.

Объемы вторичных ресурсов Казахстана находится в строгой зависимости от уровня используемых промышленностью технологии. Наиболее неблагоприятно обстоит дело с наличием безотходной технологии в химическом и энергетическом комплексах.

Крупный химический комплекс по производству фосфора и его соединений ориентированные на месторождений фосфоритов Каратау находится в Южно-Казахстанской и Жамбылской областях республики.

Энергетический комплекс работающих на Екибастузском и Карагандинском угле сосредоточен почти во всех областях Казахстана [11-14].

В результате деятельности этих комплексов образуется громадное по номенклатуре и разнообразное по видам вторичное минеральное сырье, объемы которых весьма значительны и практически не освоены еще строительной индустрией.

На рис. 1 и 2 приведены разновидности основных отходов химического, промышленного и энергетического комплексов Казахстана.



Рисунок 1. Разновидности отходов химического промышленного комплекса



Рисунок 2. Разновидность отходов энергетического комплекса

С точки зрения получения стеновой керамики с использованием отходов этих двух комплексов наибольший интерес представляют крупнотоннажные отходы: гранулированные фосфорные шлаки Ново-Жамбылского фосфорного завода [15], вскрышные породы образующихся при добыче фосфоритной руды месторождений Каратау (Жамбылская обл.), зола Кызылординской ТЭЦ-6, угольная пыль-отход производства сульфоугля Жамбылского суперфосфатного завода.

Из природных сырьевых ресурсов Казахстана почти неисчерпаемы запасы барханных песков, которые не вовлечены в производство строительной керамики.

Применения этих техногенных продуктов и дешевых сырьевых ресурсов в производстве керамического дорожного материала и керамического кирпича являются частью решения комплексного использования минерального сырья, проблемы сохранения и очистка от загрязнения окружающей среды. Для решения поставленной задачи требуется создание новых энерго- и ресурсосберегающих технологий, позволяющие максимально использовать отходы промышленности и выпускать конкурентоспособные изделия в мировом рынке.

Глава I. Состояние и перспективы использования природного и техногенного сырья для производства керамических стеновых материалов

1.1. Анализ факторов, формирующих основу процессов формования и сушки керамических масс

Структурообразование керамических материалов начинается на стадии формования [16].

Принципиально существует три категории способов формования:

- а) Керамическая масса переводится в жидкое состояние и формуется литьем;
- б) Пластическое формование, при котором масса должна обладать значительной пластичностью и соответствующей консистенцией;
- в) Полусухим прессованием формируются керамические массы с низким содержанием воды.

Основным требованием для всех способов формования является однородность изделия, которая определяет поведение отформованных изделий при сушке, обжиге и физико-химические свойства конечного продукта.

При производстве строительной керамики способ литья неприемлем из-за трудоемкости и высокой продолжительности технологического цикла. В связи с изложенным, рассмотрим процессы структурообразования при пластическом и полусухом способе формования.

Структурообразование в системе глина-вода является базовым при формовании изделий пластическим способом. Согласно работам А.П.Ребиндера и др. [17-20] дисперсии глин в воде образуют коагуляционные структуры. При этом частицы глины связаны вандерваальсовскими силами через прослойки среды.

Остаточные прослойки водной среды в контактах частиц определяют носительную подвижность или пластичность и ползучесть при малых напряжениях сдвига.

Особенностью коагуляционных глиняных структур являются их своеобразные высокоэластические свойства, напоминающие свойства полимеров. Эти медленно развивающиеся и медленно спадающие после разгрузки, обратимые по величине деформации сдвига характерны не для самих частиц глины, а для образованной ими пространственной сетки с тонкими прослойками жидкой среды по участкам контакта [21].

Прочность коагуляционных глиняных структур, образующихся в слабо концентрированных суспензиях, определяется числом контактов сцепления или числом свободных частиц, возникающих при самопроизвольном диспергировании глины. Кроме того прочность структуры падает с увеличением толщины прослоек воды. Это приобретает особое значение в глиняных массах, где значительные площади контакта возникают по плоскостям спайности. В таких массах при неизменном характере структуры прочностные характеристики

вначале резко падают с увеличением влагосодержания [21]. Такое падение прочности является адсорбционным эффектом и вызвано образованием поверхностной диффузией и утолщением слоев воды между частичками глины.

Вводя добавки различного рода электролитов, поверхностно-активных веществ и защитных коллоидов для изменения взаимодействия воды с глиной, можно управлять явлениями пептизации и коагуляционного сцепления и, следовательно структурно-механическими свойствами глинистых масс, облегчая это управление различными механическими воздействиями.

Процесс пластической обработки и формования керамических масс состоит в общем случае из разрушения начальной структуры посредством ее дробления и измельчения, составления шихты и ее увлажнения, смешивания, переминания, вакуумирования массы и завершается оформлением изделия.

Сущность этого процесса во многом зависит от количества затворяемой воды т.к. от содержания последнего зависит однородность в объеме и получения изделия определенного качества.

В большинстве случаев процесс обработки керамических масс протекает в условиях недостаточного количества воды, определяющих неполное развитие гидратных оболочек иммобилизованной воды. Вследствие этого керамическая масса не приобретает прочность, упругость, пластичность и вязкость.

Недостаточное количество воды, значительное развитие молекулярных вандерваальсовских сил сцепления и преобладание адсорбционной воды затрудняют равномерное ее распределение и усреднение структурно-механических свойств во всем объеме системы.

Для равномерного распределения влаги и общей ее гомогенизации керамических масс требуется длительное перемешивание и переминания.

Поэтому исследования многих ученых [22-27] посвящены по определению основных параметров процесса обработки керамических масс - оптимальной влажности и величины допустимых ее колебаний.

Таким образом процесс структурообразования масс на стадии формования пластическим способом в системе глина-вода зависит от содержания затворяемой воды и механических способов их обработки. При этом процесс формовки осуществим только в случае когда основным компонентом керамических масс является глина.

Поэтому для решения задач комплексного использования минерального сырья и отходов промышленности в технологии керамики способ пластического формования недостаточно приемлемо.

С этой точки зрения один из прогрессивных методов формования сырьевых смесей является способ полусухого прессования, которая характеризуется рядом преимуществ перед пластическим [16, 28]

- использование непластичных компонентов
- строго соблюдение размеров изделия
- возможность автоматизации процесса прессования
- исключение длительной сушки.

Глина и вода, которые составляют основу пластической обработки, на стадии формования полусухим способом могут служить только в качестве технологической связи пресспорошков.

Исследованиям процессов прессования керамических масс посвящены немногочисленные работы отечественных и зарубежных ученых [29, 30]. Согласно этим исследованиям при полусухом прессовании керамических порошков процессы уплотнения частиц сопровождаются следующими изменениями качественных характеристик. В начале сжатия происходит перемещение частиц преимущественно в направлении действия прессующего усилия с образованием “мостиков” или “арок” на местах контакта, т.е. особенностью начальной стадии прессования является упорядочение расположения частиц с увеличением координационного числа каждой частицы [29].

Вторая стадия прессования происходит с разрушением арок или мостиков многообразным движением частиц и включает их раздвигание вклинивающими зернами, взаимное скольжение и различные повороты [30]. При этом достигается устойчивое положение структурных элементов и существенное возрастание плотности их укладки.

При достижении некоторой степени уплотнения дальнейшее сжатие порошка обуславливает уплотнение сжимаемой системы с существенной деформацией структурных элементов и носит необратимый или обратимый упругий характер.

Однородность структуры в теле прессовок достигается оптимизацией давления прессования, гранулометрического состава и влажности пресспорошков.

Однако разработка технологических параметров прессования масс требует индивидуального подхода к используемым сырьевым материалам.

В технологии керамических стеновых материалов с окончанием формовки завершается существенный производственный этап. Однако изделия в этом состоянии не обладают еще теми свойствами, которые необходимы при их использовании. Для достижения необходимой стойкости и прочности отформованные изделия сушатся и обжигаются [31].

Доминирующее влияние на сушку отформованных изделий оказывает влагосодержание. Чем больше формовочная влажность, тем дольше продолжительность сушки.

В технологии стеновой керамики на основе глин процесс сушки является весьма ответственным этапом, т.к. от этого зависит качество полуфабриката. Неправильно подобранный режим сушки приведет к появлению трещин в отформованных изделиях, что отражается на поведении структурообразования при последующем обжиге изделий.

По этому исследованию процессов сушки керамических масс на основе различных глин направлены работы многих ученых. П.А. Ребиндер создал науку о формах связи влаги с материалом в технологии сушки. Она основана на энергетическом принципе связи влаги с поверхностью твердого тела. Мерой энергии связи является впервые введенный М.Поляни адсорбционный потенциал. Л.М. Никитина показала, что в гигроскопической области адсорбционный потенциал по абсолютной величине равен химическому потенциалу [32], который является потенциалом переноса не только адсорбционно-, но и осмотически- и капиллярно-связанной влаги.

Для всей области сушки материала, включая влажное и гигроскопическое состояние тела, введен единый потенциал переноса влаги, определяемый экспериментально, который А.В.Лыков [33] назвал потенциалом масса - переноса или влагопереноса, а В.Н. Богославский - потенциалом влажности.

Значительные исследования в области влажностного состояния капиллярно-пористых материалов проведены Л.Б.Цимнерманисом [34], предлагающим ввести термин “потенциал оводнения” как единый энергетический потенциал переноса. Предложенный Л.Б.Цимнерманисом энергетический потенциал переноса является существенным вкладом в дальнейшее развитие теории влажностного состояния тела.

Удаление влаги из сырья в процессе сушки сопровождается уменьшением его размеров, называемый воздушной усадкой. Многочисленные работы [35 - 42], посвященные вопросу изучения усадочных свойств капиллярно-пористых тел и, в частности керамических масс, во многом не раскрыли физической сущности этого явления. Одни авторы [38, 40] считают, что усадка происходит за счет капиллярных сил, вызванных удалением влаги макро- и микрокапилляров. Другие [36, 37] придерживаются коллоидной теории, по которой усадка происходит вследствие высыхания студенистой массы.

Третьи [43, 44] склонны принять наличие обоих механизмов усадки. Кроме указанных сил по мере удаления влаги возрастает роль вандер-ваальсовых сил взаимодействия между частицами твердой фазы.

В работе [45] дается подтверждение капиллярной теории усадки и разработан новый метод уменьшения усадки материалов за счет ввода незначительного количества паров ПАВ в поток теплоносителя.

К.А. Нохратян [46] утверждает, что величина усадки керамических масс прямо пропорциональна потере влаги, а некоторые ученые [47] считают что величина усадки определяется разностью между числом пластичности и пределом усадки.

Таким образом, в настоящее время остается невыясненным, какое количество воды в каждом отдельном случае идет на усадку.

По мнению Сайбулатова С.Ж. динамика процесса усадки делится на 2 периода: период усадки, соответствующий выделению усадочной воды и период замедленной усадки, характеризующиеся переходом от выделения усадочной к выделению поровой воды.

Сложность процесса сушки керамических масс постоянно привлекало внимание исследователей, по оценке сушильных свойств.

Впервые коэффициент чувствительности к сушке K_r предложила З.А. Носова [36]. Кроме того, А.С.Беркман и И.Г.Мельникова показали, что глина с $K_r > 0,5$ также высокочувствительна к сушке [48].

А.Ф. Чижский предложил другой способ определения коэффициента чувствительности [50], пригодный для высокочувствительных к сушке глин и не требующий применения объемомера.

Дальнейшую конкретизацию количественных мер чувствительности глин к сушке проводит М.С.Белопольский [49], который предлагает два коэффициента $K'_{гн}$ и $K''_{гн}$, характеризующее поверхностное и внутреннее трещинообразование.

Другая методика А.Ф. Чижского [50], заключающаяся в определении времени, в течение которого на образце появятся трещины при тепловом облучении, полнее учитывает динамику сушки.

Все эти перечисленные методы исследования сушильных свойств керамической массы основываются на определении показателя, характеризующего неравномерность поля влажностей в изделии.

Основным технологическим требованием производства стеновой керамики является недопущение образования трещин из-за неравномерной усадки по толщине изделия и перепада влажностей на внутренней и внешней поверхностях. Изучению механизма и условия возникновения трещин и способов борьбы с ними посвящено значительное число работ [50 - 53] тем не менее острота проблемы сохраняется по сей день.

В последнее время получены уравнения, описывающие кинетику напряженного и деформированного состояния системы глина-вода в процессе сушки, исходя из модели Бюргерса, соответствующей упругопластично-вязкой систе-

ме, при переменных реологических характеристиках: определено напряжения в сырце при переменных полях температуры и влажности [54,55].

Большое значение в технологии сушки имеет физико-химическая механика дисперсных структур - новая область науки, созданная академиком П.А.Ребиндером [19], которая устанавливает связь между технологическими свойствами материалов и процессами их переработки в условиях совместного действия физико-химических и механических факторов, служит основой получения материалов с заданными механическими свойствами и структурой, определяет оптимальные технологические режимы.

По физико-химической механике дисперсных структур в технологии строительной керамики имеется ряд исследований часть из которых [56 - 64] посвящена исследованию механических свойств коагуляционных структур глин и керамических масс во взаимосвязи с их течением в процессе формования, а другая часть [64-67] - исследованию структурообразования в вяжущих системах высыхания и влияния его на процесс сушки.

Поэтому исследования ученых Морозова В.И. [47] и других [46] посвящены выбору оптимальной формовочной влажности.

Исследования М.И.Роговой [68], К.А. Нохратяна [46], М.С.Белопольского [69], М.И.Пиевского [54,55,70,71], М.А.Буза [72], Б.Н.Така [73], Д.В.Жукова [74] имеют три основных направления: 1) улучшение сушильных свойств сырья; 2) развитие методики подбора рациональных режимов сушки и 3) совершенствование технологического процесса, что являются актуальными и в настоящее время.

Результаты исследования последних лет направлены в основном на улучшение сушильных свойств масс истощением [75], дегидратированием глин [69], их пароувлажнением [68], прогревом [76], вакуумированием [77], добавкой в глину гипса [77,78], золы [79], ПАВ, орошением мундштука влагозадерживающими составами [80], накаткой сырца [81], введением электролитов [82], созданием пародепрессионных пленок [83].

Весьма перспективными являются исследования направленные на снижение формовочной влажности [46] и сокращения длительности сушки.

Благодаря результатам исследования вышеперечисленных ученых сроки конвективной сушки были значительно сокращены. Однако сейчас на вооружении кирпичной промышленности находятся сушилки образца сороковых и пятидесятых годов.

Теоретически и практически установлено, что сушка керамических изделий пластического формования отличается большой сложностью и связан с значительными затратами энергоносителей (газ, уголь, мазут).

Поэтому в условиях энергетического кризиса особую актуальность приобретает синтез составов малочувствительных к сушке керамических масс и разработка интенсивных режимов сушки изделий, позволяющие сократить длительность сушки и снизить затраты на энергоносителей.

1.2. Особенности структурообразования керамических масс в процессе обжига

Характер изменений, претерпеваемых глинами при нагревании, определяется наличием в материале тех или иных глинистых минералов и примесей. Превращение нагреваемых глин может быть разделено на четыре этапа: низкотемпературную и высокотемпературную дегидратацию, перестройку решетки и высокотемпературные изменения.

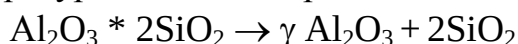
Фазовые превращения в глинах начинаются при температуре 600⁰С. Они связаны с аморфизацией глинистого вещества. При температуре 600⁰С глинистые минералы теряют кристаллизационную воду. Обожженный при температуре 800⁰С и выше материал представляет собой изотропную массу, в которой встречаются отдельные стекловидные участки.

Образования новых соединений за счет взаимодействия оксидов железа с глиноземом и кремнеземом происходит при температуре обжига выше 1000⁰С.

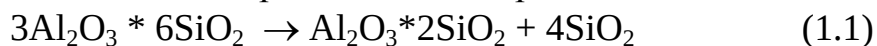
В течение последнего столетия процессы превращения глинистых минералов при нагревании исследовали отечественные и зарубежные ученые. Большинство из них считают, что в результате обезвоживания глинистого минерала каолинита образуется метакаолинит:



Например, П.П.Будников процессы происходящие в каолинах при нагревании, схематически излагает так. На первой стадии обжига главным образом в интервале температур 500-550⁰С происходит обезвоживание каолина по реакции



В интервале температур 800-900⁰С метакаолинит распадается на оксиды с сохранением первоначальной формы каолинита. В интервале температур 950-1000⁰С происходит кристаллизация γ - глинозема, сопровождающаяся значительным экзотермическим эффектом. При дальнейшем нагревании до 1150-1250⁰С оксиды Al_2O_3 и 2SiO_2 взаимодействуют с образованием муллита и свободного кремнезема в виде кристобалита по реакции



Образование кристобалита сопровождается небольшим экзотермическим эффектом.

Относительно природы экзотермического эффекта при 900-1050⁰С имеются противоречивые мнения. Некоторые из них первый экзотермический эффект связывают с кристаллизацией γ -глинозема. Другие считают, что он вызван кристаллизацией муллита. Второй экзотермический эффект при температурах 1150-1390⁰С большинство ученых относят за счет образования муллита.

Вид продуктов, образующихся выше температуры экзотермического эффекта (муллит, γ -глинозем, шпинель, кристобалит, стекло), определяется дис-

персностью и структурными характеристиками исходного глинистого минерала и продуктов его обезвоживания, а также наличием примесей.

Обычно составляющие глину оксиды колеблется в существенных пределах к реакции происходящие при термообработке будут укладываться в ту или иную систему. Поэтому необходимо рассмотреть каждую из этих систем в отдельности.

Наибольшего внимания заслуживает система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в которой имеется кристаллическое соединение $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ называемое муллитом.

Еще 1890 г. В.И.Вернадский обнаружил иновидные кристаллы в фарфоре и установил их состав, соответствующий приведенному выше соединению. На основании этих исследований построена диаграмма $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (рис.3) согласно которой состав эвгектики между муллитом и корундом соответствует содержанию 79% Al_2O_3 , температура эвгектики равна 1850°C .

Состав муллита может изменяться от $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и образовывать непрерывный ряд твердых растворов с Al_2O_3 .

Между муллитом с различным содержанием Al_2O_3 существует различие. Муллит с содержанием 71,68% Al_2O_3 называется α -муллитом, а с более высоким - β -муллитом. С повышением температуры муллит может поглощать возрастающие количества глинозема; из расплава кристаллизуется только $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

В области от $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ проявляется новый ряд смешанных кристаллов. Установлено, что муллит кристаллизуется при быстром охлаждении расплавов. Кристаллы муллита состава $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ находятся в равновесии с жидкостью такого же состава. Термодинамический анализ системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ показывает, что при соотношений компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:1$ при температуре до 1220°C наиболее вероятно образование муллита [31]. С повышением температуры термодинамическая возможность получения силлиманита увеличивается. При соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 3:2$ во всем интервале температур наиболее вероятно образование муллита.

В системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, согласно последним исследованиям [84, 85] известны соединения: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. В этой системе независимо от исходного соотношения между оксидами первичным соединением является $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [84, 86].

При температуре 600°C углекислый кальций реагирует с оксидом алюминия с заметной скоростью. При температуре 900°C интенсивно образуется однокальциевый алюминат [87].

При достаточном избытке извести в исходной смеси после образования указанного выше первичного продукта реакции возникает $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Это соединение получается, например, путем взаимодействия CaCO_3 с Al_2O_3 при 1350°C . При большом избытке извести и температуре около 1300°C образуется $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. В случае избытка глинозема в смеси, взятый для реакции, из первичного продукта реакции $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1400°C получается $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

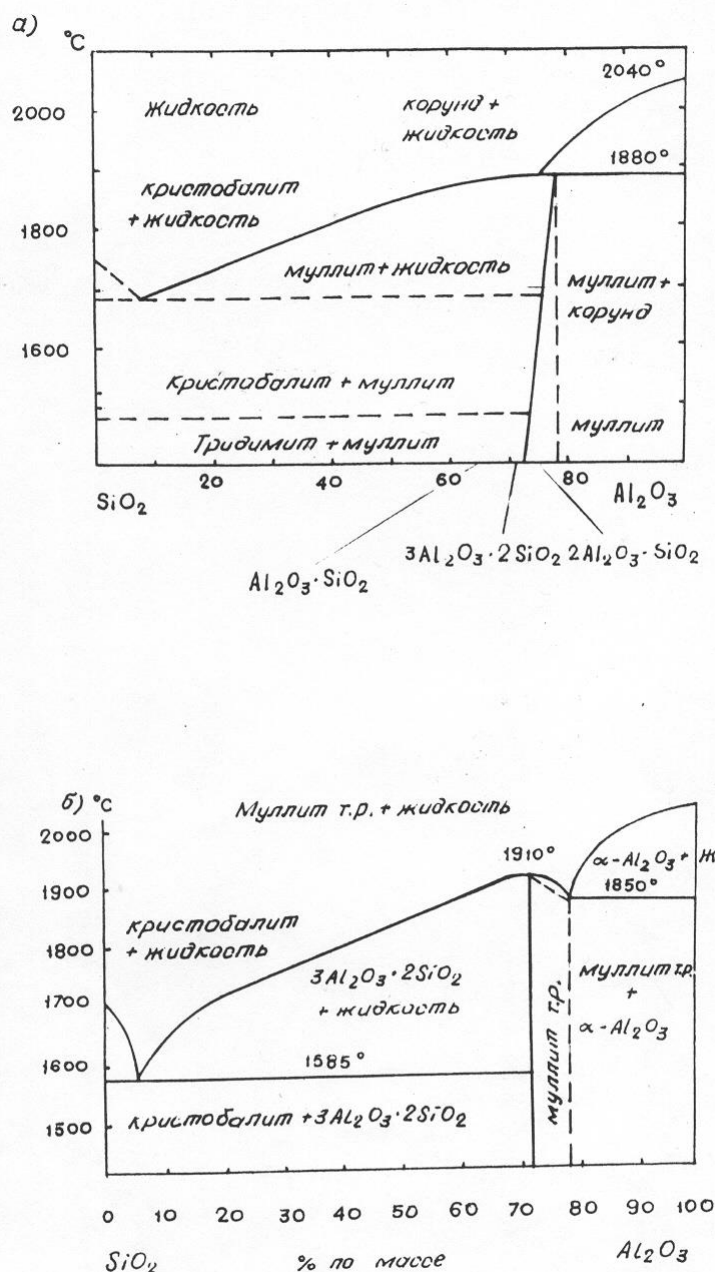


Рис. 3. - Система SiO₂ - Al₂O₃
а - по Боуэну и Грейгу; б - по Торопову и Галахову

Соединения 3CaO·Al₂O₃ и 12CaO·7Al₂O₃ при температуре 1380°С образует эвтектику.

Согласно термодинамическим расчетам [88] в системе CaO - Al₂O₃ при соотношении исходных компонентов 1:1 устойчивым и первичным является монокальциевый алюминат.

Термодинамический анализ реакции при соотношении компонентов CaO : Al₂O₃, равном 3:1, 12:7, 1:1, 1:2, показывает, что первичным соединением в любом случае является CaO : 2Al₂O₃. Однако оно устойчиво только при соотношении компонентов 1:2.

Наибольший интерес с точки зрения использования высококальциевых отходов промышленности, представляет система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. (рис.4). Как видно из приведенной диаграммы, в системе существует четыре химических

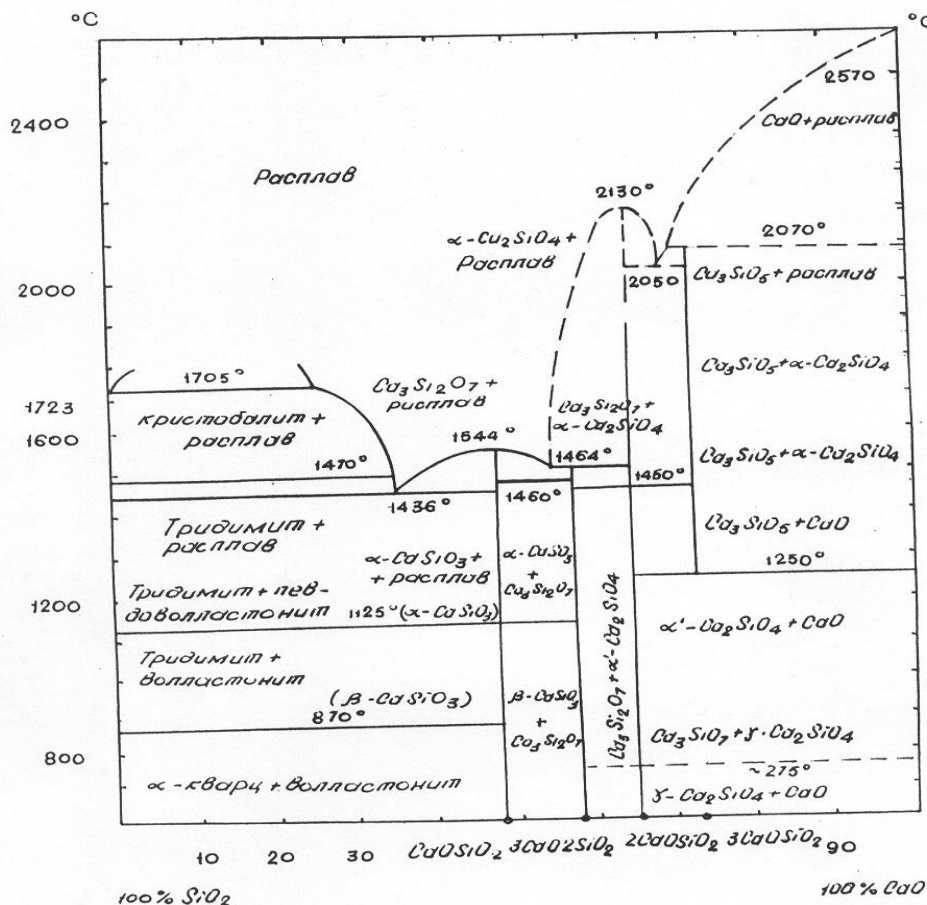


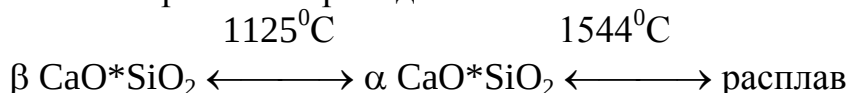
Рис. 4. Система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$

соединения: метасиликат кальция - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS), трехкальциевый дисиликат - $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (C_3S_2), двухкальциевый силикат - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S). Минералы этой системы встречаются во многих силикатных материалах - портландцементном клинкере, огнеупорах, шлаках черной металлургии и других в виде минералов ранкинита $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, бредегита α' - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, ларнита β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, псевдоволластонита α - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, волластонита β - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

В системе имеется область образования двух несмешивающихся жидкостей, возникающих при плавлении смесей, содержащих от 0,6 до 28% CaO.

Понижение температуры плавления смесей начинается от 28% и заканчивается при 37% CaO.

Метасиликат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS) которая образуется при более низких температурах (870°C) существует в виде двух модификаций: α CS (псевдоволластонит) и β CS (волластонит) - низкотемпературная модификация, которая при 1125°C обратимо переходит в α -CS:



Термодинамика твердофазовых реакции в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ изучалась в работах [88 - 90].

Приведем схему реакции, протекающую в твердом состоянии между CaO и SiO_2 . По этой схеме зерна SiO_2 вступают в реакцию с CaO только на поверхности, образуя оболочку вокруг зерен, состоящую из $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. После этого известь вступившая в реакцию, диффундирует через оболочку двухкальциевого силиката. Вторая оболочка принадлежит монокальциевому силикату, а ядро зерен состоит из непрореагировавшего SiO_2 . При температуре выше 500°C наступает диссоциация CaCO_3 ; и при удалении CO_2 происходит реакция между оставшимися компонентами и SiO_2 .

Уже при температуре $600-650^\circ\text{C}$ в смеси $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ образуются силикаты кальция, в первую очередь появляется $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. При этой температуре реакция протекает крайне медленно, но скорость ее значительно увеличивается при наличии CaF или Fe_2O_3 . Первичным продуктом этой реакции является также $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, но в меньшем количестве, чем $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Силикат состава CaSiO_3 образуется только из этих двух соединений.

При температуре 1000°C в продуктах реакции преобладают $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и в незначительном количестве $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

В результате термодинамического анализа реакции в системе CaO-SiO_2 при исходном соотношений компонентов 16:1, 3:2, 2:1, 3:1 установлено, что при соотношении компонентов $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1:1$ наиболее устойчивым соединением будет однокальциевый силикат [88], при соотношении исходных компонентов 3:2 и более - двухкальциевый силикат. По принятому Яндером механизму силикатообразования [91], первичным продуктом реакции независимо от состава смеси является ортосиликат кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Результаты термодинамического расчета реакции в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ дают возможность определить температуру начала образования соединений в этой системе. Образование $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ возможно начиная 575°C , двухкальциевого силиката - с 715°C , $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ - с 735°C , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - с 890°C .

По данным [92] термодинамическая стабильность фаз по отношению к оксиду кальция возрастает в ряду $\beta\text{-CS} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2 \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$, а по отношению к кремнезему $\beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2 \rightarrow \beta\text{-CS}$.

Вышеперечисленные исследования ученых являются базовыми для изучения процессов структурообразования различных керамических масс.

Процессы связанные с фазовыми превращениями в керамических массах весьма сложны и многообразны.

Исследованию процесса спекания силикатных материалов, в том числе и керамических, посвящены фундаментальные и широко известные работы советских [93 - 96] и зарубежных авторов [97-99].

Рассматривая процесс спекания с общих позиций необходимо отметить, что в теории и технологии керамики различают спекание в твердой фазе, протекающее в отсутствии жидкости и жидкостное спекание. Характер и закономерности этих процессов различны.

Впервые в начале 50-х годов Я.И.Френкелем и Б.Я.Пинесом разработаны теории кинетики спекания в твердой фазе [100-102], которые получили дальнейшее развитие в исследованиях отечественных и зарубежных ученых [103-105].

Процессы спекания в твердой фазе характеризуются переносом вещества с образованием и ростом контактов между частичками и изменением количества и формы пор [106]. Перенос вещества может осуществляться в результате вязкого течения по Я.И.Френкелю, объемной диффузии по Б.Я.Пинесу, поверхностной самодиффузии, пластического течения и других процессов обусловленных изменениями поверхностной энергии вещества при нагревании. При этом полнота протекания твердофазовых реакций зависит от величины и формы частичек и дефектов в кристаллической решетке [107].

С повышением температуры возрастает объемная диффузия и появляется жидкая фаза за счет образования легкоплавких эвтектик, что значительно интенсифицирует процесс спекания.

Образовавшийся расплав имеет микрогетерогенное строение [108] и выполняет роль связки зерен. Кроме того образовавшаяся жидкая фаза способствует выкристаллизации новых кристаллических фаз.

Значительно влияет на эти процессы не только количество расплава, но и его вязкость, смачивающая способность [109, 110], а также величина поверхностной энергии на границе раздела жидкой и твердой фаз [111, 112].

Исследованию процессов термического разложения глинистых минералов и природы реакции муллитообразования посвящены работы П.Н.Земятченского, В.И.Вернадского, П.П.Будникова, А.И.Августиника, И.А.Булавина, Г.В.Куколева, А.С.Бережного, О.П.Мчедлов-Петросяна, Х.О.Геворкяна, А.С.Гинзбурга и других ученых.

Процесс спекания значительно ускоряется при обжиге изделий в восстановительной среде, среда с содержанием кислорода до 1% [113, 114], при которой оксиды железа переходят из трехосновных в двухосновные формы с образованием более легкоплавких эвтектик, обуславливающих снижение температуры образования жидкой фазы и кристаллизации муллита.

Наиболее важные физико-химические данные для разработки ресурсосберегающих технологий керамики, силикатов и бетонов, были сформулированы в работе А.В.Нехорошева [115]. Основополагающими в ней являются учение об общих качественных и количественных закономерностях в процессах структурообразования и общая теория тепловых технологических процессов, основанная на естественном учении о системах нелетучих компонентов с летучими [116-121]. Более поздними исследованиями Ц.Жадамбаа [122], И.В.Куприянов [123], В.А.Лобков [124], И.А.Синянский [125], В.А. Соколов [126], С.А.Щербак [127] подтвердили общность закона структурообразования [116] для различных физико-химических систем не только в лабораторных, но и в производственных условиях.

Работы И.Н.Ахвердова [128], В.А.Вознесенского [129,130], С.А.Волоснева [131], Г.Д.Диброва [132], В.В.Кафарова [133], Б.А.Крылова [134], И.А.Рыбьева

[135], А.И.Счастливого [136], А.Ф.Шурова [137] выполненные с позиции системного анализа, оказали положительное влияние на развитии теории оптимальных тепловых технологических процессов.

Работы последних лет [138-147, 14790-152] заложили первые камни в фундамент теоретических основ интенсификации процессов структурообразования и тепловой обработки керамики, силикатов и бетонов.

Физико-химические данные и опыт этих исследований, свидетельствует о том, что традиционными факторами интенсификации химических технологий являются температура, давление, концентрация реагентов, химические добавки, атомно-молекулярная кристаллизация и др.

Работы И.А.Августиника [148], Р.Б.Огонесяна [153], Ц.Жадамбаа [154], А.А.Нехорошева [115,116] убеждают, что например керамические изделия можно получать в активных газовых средах при температуре 600-700⁰С вместо 1000-1200⁰С при окислительном обжиге.

Основываясь на учении о системах нелетучих компонентов с летучими, нельзя однозначно утверждать, что высокие температуры и высокие давления являются решающими факторами интенсификации технологических процессов. С единых химико-технологических позиций будет справедливо считать, что помимо традиционных факторов общими факторами интенсификации технологии керамики могут быть активные газовые среды, дегидратационное структурообразование, коллоидно-химическая кристаллизация, полицемя и др. [146].

Интенсифицируя термические процессы обжига керамики следует иметь в виду, что реакции непосредственного взаимодействия между твердыми веществами сырьевой смеси протекают медленно и обычно не доходят до конца. В тонких порошкообразных шихтах они идут интенсивнее, но все же медленно.

Скорость основных термических процессов зависит не только от скорости химических реакций, но и от скорости диссоциации, плавления, скоростей диффузии твердых, жидких и газообразных веществ через газовые, твердые и жидкие фазы, образуемые реагирующими компонентами и продуктами их взаимодействия.

В достижении необходимых температур немаловажную роль играют способы подвода теплоты, конструкции печи, физические свойства обжигаемых материалов, как теплоемкость и теплопроводность, а также термические эффекты кристаллизации.

Многие исследователи утверждают, что тепло выделяющаяся при реакции в экзотермических процессах, может оказаться достаточной нагрева смеси до температур плавления исходных веществ или только их эвтектик с образующимися соединениями или примесями. С учетом этого следует создавать ресурсосберегающие технологии керамики.

В последнее время внимание многих ученых направлено на разработку топливо- и энергосберегающих технологий производства строительной керамики. Это стало возможным благодаря использованию комплексных добавок,

вводимых в массы с целью снижения температуры обжига, повышения физико-механических свойств изделий и долговечности в эксплуатации.

Зачастую в качестве корректирующих добавок наряду с природными материалами используют крупнотоннажные отходы различных производств.

Многими исследователями доказана [154-159] эффективность использования в технологии керамики добавок - плавней, материалов широко распространенных в природе, перлита, нефелинсодержащих пород, полевых шпатов, пегматитов, т.е. материалов содержащих щелочные окислы.

Установлено, что введение в массу указанных плавней весьма интенсифицирует спекание плиточных масс при скоростных режимах и пониженной температуре обжига. При этом соотношение RO/R_2O колеблется от 0,25-0,5 до 1,5-2, что обеспечивает не только необходимое для спекания количество расплава, но и его оптимальную вязкость, при которой изделия не обладают склонностью к деформациям [159].

В зависимости от назначения и свойств изделий и исходных материалов, в частности глинистых, процесс спекания можно ускорить введя в состав масс материалов, содержащих оксид кальция [114, 159].

Активность оксида кальция в массах оценивается исходя из конкретных условий формирования структуры изделий, принятой технологии производства и вида изделий. В составе легкоплавких глин карбонат кальция в тонкодисперсном состоянии действует как сильный плавень, соответствующий не только понижению температуры плавления глины, но и резко сокращающий интервал спекания [159].

В зернистом состоянии карбонат кальция является вредной примесью, резко снижающий качество изделий.

Таким образом, несмотря на различие составов масс и свойств исходного сырья, можно вывести общие закономерности и механизмы формирования керамических материалов, среди которых наиболее важными являются [160]:

- а) термическое разложение исходных компонентов;
- б) полиморфные и модификационные превращения входящих в состав масс материалов;
- в) процессы растворения твердых частиц смеси в расплаве, образующемся при обжиге изделий;
- г) химическое взаимодействие между компонентами смеси;
- д) процессы, происходящие на границе раздела твердой и жидкой фаз;
- е) образование новых кристаллических соединений.

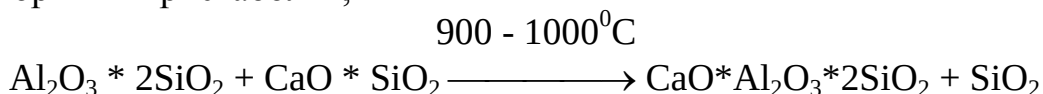
В последнее время теория и практика керамического производства располагает ряд принципов улучшения структуры изделий за счет использования кальциевосиликатных смесей.

Одним из перспективных направлений является использование природного или искусственного волластонита.

Ввод в плиточные массы 20% волластонита уменьшает усадку при сушке и обжиге почти в два раза, влажностное расширение фаянсового черепка с 0,09 до 0,0006% повышает прочность черепка [161], сокращает тепловое расширение

ние и склонность к деформации и служит “армирующим” компонентом за счет ориентации игл волластонита и малых размеров кристаллов [162, 163].

В процессах обжига часть волластонита, введенного в массу, вступает в реакцию с термическими продуктами распада глинистых материалов и образует анортит и кристоболит,



которые также способствуют повышению прочности черепка изделий [155].

Технология обогащения волластонита и использования обогащенного продукта с положительными результатами в составах различных керамических масс описана также в работах [165-167].

Однако, ограниченность запасов природного волластонита, сложность их обогащения и высокая стоимость обогащенного продукта затрудняет его широкое применение в керамических массах. Поэтому в настоящее время исследования проводятся в направлении синтеза волластонита в массе при обжиге изделий. Возможность такого синтеза подтверждается результатами изучения взаимодействия CaO с оксидом кремния, конечным продуктом которых является волластонит [159, 168-172].

В этой связи наиболее приемлемо использование высокоосновных силикатных материалов, которые отличаются повышенным содержанием оксида кальция, (каковыми являются шлаки фосфорного производства) и различных отходов промышленности включая зол ТЭЦ и отходов вскрышных пород.

1.3. Современное состояние использования отходов промышленности в технологии строительной керамики

Использование промышленных отходов в народном хозяйстве является частью решения важнейшей проблемой современности - охране и очистки от загрязнения окружающей среды [169].

Ряд научно-исследовательских работ, проведенных отечественными и зарубежными учеными свидетельствует о том, что одним из рациональных направлений комплексного использования зол, шлаков и вскрышных пород является применение их в производстве строительных материалов и, в частности стеновой керамики.

Многие исследователи [170-173], изучив возможность применения золы ТЭЦ в производстве кирпича, отмечают, что при введении ее в формовочные шихты в качестве отошающей добавки повышается прочность кирпича на 1-2 марки, увеличивается морозостойкость, а также использование золы позволяет снизить расход опилок, шамота, вводимых в шихту или полностью их заменить.

При этом авторы [173] указывают, что в некоторых случаях действие добавки золы идентично, а иногда даже эффективнее дегидратированной глины вследствие увеличения прочности черепка.

Изучая возможность использования зол ТЭЦ и отходов углеобогащения установили [174], что золы с содержанием горючих веществ менее 10% рассматривается как отошающая добавка, более как выгорающая.

В НИИ стройкерамикой опробованы в полупромышленных и промышленных условиях золы ТЭС, отходы углеобогащения и угледобычи, гранулированные доменные шлаки [175].

Во ВНИИСтроме им. Будникова исследовать золы Томской и Кемеровской ТЭС, содержащие небольшое количество остатков топлива, как сырье для производства стеновых обжиговых материалов [176]. В качестве упрочняющих добавок применялись : растворимое стекло, фосфатная связка, полученная на основе ортофосфорной кислоты экстракционного производства, пластичные глины и отходы углеобогащения.

На кафедре керамики и стекла Киевского политехнического института под научным руководством А.В.Ралко проведено исследование процессов формирования керамических изделий на основе золы Трипольской ГРЭС и жидкого стекла, изучены их свойства [177, 178].

Установлена возможность получения методом полусухого прессования высокопрочной зольной керамики с пределом прочности при сжатии 50-80 МПа и изгибе 10-12 МПа, пригодной для использования в качестве высокоэффективных стеновых материалов, плиток для полов и облицовки стен промышленных и гражданских зданий.

Пензенским инженерно-строительным институтом под научным руководством проф. И.А.Иванова проведены экспериментальные работы, показавшие реальную возможность получения глинозольного кирпича с применением золы при условии изготовления его способом полусухого прессования [179, 180].

Изучение свойств кирпича из золы Пензенской ТЭЦ-1 и местной глины показало, что при умеренно-пластичных глинах добавка золы не должна превышать 40% ; температура обжига должна находиться в пределах 1000-1030⁰С.

Известны работы зарубежных авторов по получению обжиговых стеновых изделий на основе золы-уноса с добавками шлака, кварцевого песка, гранулированных зольных материалов, бентонитовых глин, растворимого стекла и т.д. За последние годы в США значительно увеличилось использование золы-уноса тепловых электростанций, что объясняется повышением выхода золы-уноса пылеугольных ТЭС [181, 182].

Более 10 лет исследования, проведенные в университете Западная Виргиния (США), разработан процесс изготовления керамических стеновых изделий из золы уноса [183]. Завод по производству кирпича из золы-уноса фирмы "International Brich Tile Co LTD" Эдмонд (Канада) введен в эксплуатацию в начале 1972 г. Методом полусухого прессования и обжига изготавливается кирпич различных расцветок.

Фирмой "Tekoledy Corp" (США) проводились опыты по изготовлению кирпича из различных промышленных отходов, таких как летучая зола, литейные пески, асбестовые отходы, топочные шлаки и др.[184]. В зависимости от состава шахты применялись различные варианты технологии. Фирмой запатен-

тован также способ изготовления безобжигового кирпича и блоков из твердых отходов и цемента.

Алматинским НИИ стромпроектотом с 1973 г. были осуществлены комплексные исследования по разработке и освоению технологии новых видов керамических стеновых изделий, названных "золоткером" [185-188, 189-200].

За основу разработанной технологии принят пластический способ формирования с использованием в качестве пластифицирующей добавки глиняного порошка.

В ФРГ заявлена керамическая масса для изготовления пористого керамического материала [201], включающая отходы боксита - красный шлам и золунос при следующем соотношении указанных компонентов, по массе (%): золанос 40-60; отходы бокситового производства 40-60. Керамическая масса обжигалась при температуре 1000-1200°C .

В ВНР методом вибропрессования и на ленточном прессе изготавливались глинозольные блоки размером в 5 кирпичей [202]. В качестве шихты использовались смесь из 75-80 % золы и 20-25 % глины. Блоки сушились в потоке нагретого воздуха до 110°C, со скоростью 0,5 м/с. Продолжительность сушки при скорости потока воздуха 0,5 м/с-24 ч.

Великобританией запатентован способ изготовления кирпича из зол ТЭС с добавкой в шихту одного или нескольких минеральных связующих. Состав сырьевой смеси содержит 95,5 % золы, 4,2% глины и 0,3% дикстрина [203]. Температура обжига кирпича 1150°C. Кирпич имеет предел прочности при сжатии 6-11 МПа.

Особенности применения никелевых граншлаков Урала и Казахстана в составах глиняного кирпича исследованы В.Ф.Тумашовым [204].

Установлено, что введение никелевого граншлака в керамическую массу повышает огневую усадку уже при температурах 900-950°C. Так при 900°C огневая усадка исходной керамической массы составляет 0,2%, с добавкой 3 % шлака - 0,25, с добавкой 7% шлака - 0,35. Максимальное повышение прочности черепка достигается при введении 5-10% шлака.

Уральским политехническим институтом рекомендованы к применению многокомпонентные шахты, содержащие отвальные доменные шлаки в количестве от 5 до 50% взамен природной глины, которые позволяют повысить прочность заполнителя и снизить температуру обжига на 30-40°C [205].

Доменные гранулированные и другие шлаки используются в качестве отощителя в производстве керамического кирпича, что в 1985 г. принесло прибыль в размере 1,5 млн.руб.

Замена нефелинового сиенита на шлак ориентировочно даст экономический эффект 50 тыс.руб. в год.

Высокое содержание марганца в шлаках Запорожского завода ферросплавов определило возможность их использования в качестве минерализатора при производстве керамических фасадных плиток. Высокая дисперсность шлаков позволяет обходиться без их помола. По рекомендациям НИИСМИ получены плитки при скоростном режиме обжига на поточно-конвейерных линиях путем

использования смесей с соотношением шлак-глина от 3:7 до 1:1 при добавлении плавня.

На Харьковском керамическом заводе получены плитки для полов 200x200x11 мм высокого качества.

В НИИстройкерамике (Московская обл.) исследовано применение фосфорных шлаков в технологии производства в технологии производства фасадных керамических плиток. Плитки из массы, содержащей 85% глины и 15% шлака, после обжига при максимальной температуре 1050°C покрываются глазурью и обжигаются при температуре 1000-1010°C. Морозостойкость плиток более 200 циклов, водопоглощение 7,5%.

В 1987г. на Димитовградском кирпичном заводе ПО "Ульяновск-стройматериалы" освоено производство фасадных керамических плиток. Экономический эффект от внедрения составил 40 тыс.шт. при объеме производства 200 тыс.м² фасадных плиток в год.

Южно-Казахстанским техническим университетом проведена работа по замене нефелинового сиенита шлаком Карагандинского металлургического комбината для Целиноградского металлургического комбината. Сырье для ввода в составы керамических масс измельчали в лабораторной фарфоровой шаровой мельнице и просеивали через сито 0,08 до остатка 5%. Плиточные массы готовились по шликерной технологии.

Плитки на чистом шлаке Карагандинского металлургического комбината после обжига слегка коробились, поэтому при проведении промышленных испытаний провели частичную замену нефелинового сиенита на шлак. При этом ввели 14% нефелинового сиенита и 16% шлака. После обжига водопоглощение плиток составило 16-17%, испытание на термостойкость плитки выдерживали.

В Алма-Атинском НИИИстромпроекте проведены работы по получению семицелевых керамических камней с использованием литого фосфорного шлака Джамбульского завода двойного суперфосфата [206]. В качестве основного сырья использована пластичная глина монтмориллонитового состава Акмолинского месторождения и суглинок из карьера Кустанайского кирпичного завода.

Оптимальный состав сырьевой смеси подбирался экспериментальным путем, варьируя соотношения глинистого сырья и шлака.

Свойства изучались на образцах куба 5x5x5 см. После формирования образцы сушились в сушильном шкафу и обжигались в электрической муфельной печи при различных температурах. Оптимальная температура обжига образцов на основе суглинка 900-950°C, а на основе пластичной глины - 950-1000°C. Добавка литого фосфорного шлака в суглинок способствовала увеличению прочности при сжатии и изгибе образцов. Отмечено незначительное снижение усадки. Наилучшие результаты свойств получены при введении в суглинок шлака 20-30%. В смеси на основе шлака также способствовало улучшению свойств. Предел прочности при сжатии образцов с добавкой 40% шлака, обожженных при 1000°C увеличивается более чем на 50%.

В Проблемной научно-исследовательской лаборатории строительных материалов Жамбылского гидромелиоративно-строительного института проводились комплексные работы по созданию технологических основ получения стеновой керамики, легких заполнителей для бетонов и стеклокристаллических материалов из местных сырьевых материалов и отходов промышленности.

В результате проведенных исследований получены изделия обладающие улучшенными физико-механическими и технологическими свойствами [207-212].

При этом авторы предполагают двоякую роль шлака в повышении прочности изделий : в роли плавня, который способствует увеличению количества жидкой фазы, а также в роли армирующего компонента, благодаря игольчатому строению псевдоволластонита.

В Ташкентском НИИСтромпроекте параллельно проводились работы по разработке составов керамических масс для получения высокопрочной лицевой керамики на основе фосфорных шлаков. Чимкентского завода фосфорных солей [207]. В качестве пластифицирующей добавки использовали каолиновую глину Ангренского месторождения.

Для приготовления шихты шлак и подсушенную глину измельчали в лабораторных шаровых мельницах до прохождения через сито с размером отверстий 1,5 и 2 мм соответственно. Формование образцов кубов (5х5х5 см), плиток (6х3х1 см) и балок (13,5х2,5х1,5 см) производили пластическим способом. Отформованные образцы сушились в течении 18 часов и обжигались в лабораторной камерной печи при 950, 1000, 1050°C со скоростью подъема температур 50°C в час с выдержкой 2 часа.

В результате испытаний определены оптимальные составы сырьевых смесей, в которых содержится 60% шлака и 40% глины. Прочность при сжатии образцов оптимального состава составляет 21,04-23,33 МПа.

В институте химии АН УзССР под руководством М.Н.Набиева проведены исследования по использованию фосфорных шлаков с целью получения керамических плиток [208].

В работе использовались закристаллизованные и гранулированные шлаки Чимкентского и Куйбышевского заводов. Шлак размалывали до остатка на сите 10000 отв/см² 1,2-6,8%.

После составления шихты с содержанием шлака 10-50% были отформованы стандартные плитки размером 150х150х8 мм и обжигались в муфельной электропечи при температуре 1170,1220,1270°K с выдержкой 1 час.

Показано, что закристаллизованные и гранулированные шлаки хотя и незначительно, но понижают огневую усадку и водопоглощение обожженных плиток, устраняют дефекты черепка и понижают температуру обжига. За оптимальные составы шихт приняты смеси с содержанием 20-40% закристаллизованного и 10% гранулированного шлака.

К.К.Квятковский и В.Н.Аникушиной [209] с целью снижения деформации разработана керамическая масса для изготовления облицовочных ток следующего состава, мас.% : глина 25-40, песок кварцевый 10-25, шлак фосфорного

производства 20-45, нефелиновый 2 концентрат 10-30. Использование предлагаемого состава массы в сочетании с глазурями позволяет получить облицовочные плитки хорошего товарного вида.

П.И.Боженковым и др. [210] разработана безглинистая масса для изготовления строительной керамики: облицовочного кирпича, облицовочной плитки, керамических блоков и труб. Масса содержит масс.% 20-60 фосфорного шлака, 40-80 отходы обогащения боратовой руды. Изделия из предлагаемых масс имеют высокую прочность при сжатии 710-1260 кг/см² и низкую температуру обжига 900°C.

В Японии для производства керамических плиток используется масса, состоящая из 30% глины, 45% каолинита и 25% фосфорного шлака [211].

Р.Кунду и др. [212] предложены составы плиточных масс, содержащих мас.%. фосфорный шлак - 80, пластичная глина - 15, полевого шпата или карбонат бария - 5. Шлак предварительно измельчали в шаровой мельнице мокрого помола в течение 24 ч. до прохождения через сито 063. Пластифицировали плиточную массу карбоксиметилцеллюлозой. Температура обжига изделий 1000-1050°C, в течении 2 часов.

На Волгоградском керамическом заводе в течении ряда лет проводились эксперименты по разработке низкотемпературной безусадочной массы для скоростного обжига плиток [213, 214]. Сначала экспериментальные работы проводились в двух направлениях: с использованием волластонитовых руд и гранулированного фосфорного шлака. Из-за нестабильности химического состава и дефицита волластонитовых руд дальнейшие работы проводились с применением шлака. Соотношение компонентов сырьевой смеси изменялось в следующих пределах, мас.% : шлак гранулированный - 40-70, глина Дружковская - 30-35, песок кварцевый - 0-25, тальк-0-10, перлит - 0-10.

Отмечено, что использование шлаков в составе смеси в количестве 40-70% способствует образованию легкоплавкой эвтектики и позволяет получить керамические плитки с водопоглощением 12,0-15,0% и усадкой 0,1-0,8% при температуре обжига 820-900°C.

Результаты экспериментальных работ внедрены в производство и имеют следующий шихтовый состав, мас.%: шлак гранулированный 55, глина Дружковская 30, песок кварцевый 15.

В 1980 году в Алма-Атинском НИИстромпроекте проведены исследования шлаков электротермо-фосфорного производства с целью их использования в качестве сырья для керамических стеновых изделий [215]. В работе использованы шлаки Чимкентского производственного объединения "Фосфор", глина Ангренского и суглинок Чимкентского месторождений. Шлак использовали в тонкомолотом виде. Массу готовили пластическим способом. Содержание фосфорного шлака в шихте для формования лабораторных образцов составляло 70-85%, а глины Ангренского месторождения - 15-30%. Обожженные образцы при 950-1050°C имеют следующие показатели свойств: усадка воздушная 2,8-3%, огневая 1,8-2,4%, водопоглощение 9,8-13,3%, предел прочности при сжатии 37,8-58 МПа.

В условиях опытно-экспериментального цеха были сформованы кирпичи из смеси следующего состава, мас. %: шлак - 50, шлак гранулированный - 20, глина Ангренского месторождения - 30. Сушка кирпичей производилась в сушильном шкафу при температуре 60-110°C в течение 18-20 ч. Обжигали кирпичи в электрической печи ОКБ-210А при температуре 950-1000°C. Полученные кирпичи имеют среднюю плотность 1500-1600 кг/м³, прочность при сжатии 20,0-25,0 МПа, водопоглощение 17-18%, морозостойкость более 100 циклов.

Этими же авторами приведены работы по получению крупно-размерных керамических изделий. Для изделий размером 350x150x500, 1000x400x500, 1000x160x500 мм применяли шихту следующего состава мас. %: фосфорный шлак - 70-75, глина Ангренского месторождения - 25-30. Формовали изделия на вибростоле при следующих параметрах: время формования 90-120с, частота колебания 2700-3000 кол/мин, амплитуда колебания 0,2-0,5мм. Отформованные изделия сушили 30-40 мин. в сушильном шкафу при температуре 95-120°C. Высушенные изделия обжигали при температуре 950-1000°C в электрических печах ОКБ-210А и Н-60 со скоростью подъема температуры 1,5-2°C в мин, Получены изделия белого цвета со следующими физико-механическими свойствами: предел прочности при сжатии 15,9-20,8 МПа, водопоглощение 14-18%, плотность 1480-1600 кг/м³, морозостойкость более 50 циклов.

В настоящее время имеется опыт использования фосфорных шлаков при производстве дренажных труб [217]. Гранулированный фосфорный шлак Чимкентского объединения “Фосфор” в количестве 40 масс. % применили взамен шамота на Каршинском заводе керамических дренажных труб. В результате такой замены улучшились физико-механические свойства дренажных труб.

В Ташкентском НИИСтромпроекте для производства облицовочных плит использована сырьевая смесь, содержащая мас. %: шлак фосфорного производства 40-45, бой плиток 3-6, сода кальцинированная 0,5-1,0, глина гидрослюда-сто-каолининовая 51,5-54,5. Сушку плиток осуществляли по скоростному режиму при 240°C до остаточной влажности 0,2-0,4%, обжиг плиток при температуре 820-840°C. Водопоглощение плиток составляет 11,8-13,9% [218].

Для производства прочных и морозостойких стеновых изделий имеется керамическая масса следующего состава мас. %: Ангренская глина 15-25, отходы обогащения свинцово-цинковых руд 35-45, шлак электротермофосфорного производства 35-45 [219]. Шлак и отходы обогащения свинцово-цинковых руд размалывают до полного похождения через сито 900 отв/см². Формуют изделия методом пластического прессования, затем сушат при 80-100°C. Обжиг производится при 900-980°C с выдержкой 2-2,5 часа. Прочность изделий 28,3-37,8 МПа, морозостойкость 100 циклов.

На основе нескольких промышленных отходов разработана шихта для изготовления стеновых керамических изделий, [220] включающая мас. % : шлак электротермофосфорного производства 21-24, зола-унос 26-33, отходы обогащения руд, содержание оксида редких и редкоземельных металлов 46-50. Изделия формуют методом пластического формования из массы влажностью 20-

22%. Сушка изделий производится при температуре 1100°C. Полученные стеновые материалы обладают следующими свойствами: предел прочности при сжатии 50,2-57,3 МПа, при изгибе 17,9-19,1 МПа, водопоглощение 13,7-13,9, морозостойкость 100 циклов.

В работе С.А.Садыковой [221] изучалась возможность кристаллизации анортитоволластонитовых фаз в керамическом черепке из конгломератных смесей на основе лессовидных суглинков Средней Азии с добавкой фосфорного шлака Чимкентского завода фосфорных солей и глины Ангренского месторождения.

Содержание фосфорного шлака в исследуемых образцах менялось от 10% до 30%, содержание Ангренской глины 10-15%.

Результаты исследования показали, что добавка фосфорного шлака в количестве до 15% способствует повышению прочности изделий из лессовидных суглинков. Наилучшие результаты получены при добавке фосфорного шлака 10-15% и Ангренской глины 15%. На основе оптимального состава смеси на Пасдарганском кирпичном заводе выпущена опытная партия лицевого кирпича по существующей технологической схеме.

Нефтешламы в производстве строительных материалов

Нефтяные шламы, образуются в процессе нефтегазодобычи, транспортировки нефти и нефтепродуктов, хранения в резервуарах и в процессе их переработки. Количество нефтешламов постоянно увеличивается. Национальные и иностранные компании по нефтяной отрасли не заинтересованы их использовать, по ряду объективных и субъективных причин. Одним из главных причин в этом заключается самостоятельное освоения технологии глубокой переработки нефтешламов. Однако для решения этой сложной задачи нефтяным компаниям необходимы создания новых структурных подразделений и строительство дополнительных перерабатывающих производств. Этот путь безусловно требует дополнительных временных и финансовых затрат, включая переподготовку технических специалистов и менеджеров ориентированных на инновационные технологии по переработке нефтешламов [222].

Поэтому в настоящее время большинство нефтяных компании относят нефтешламы в категорию отходов и стараются избавиться от них путем передачи их другим компаниям, специализирующихся утилизацией нефтешламов в специальных полигонах.

Среди распространенных методов утилизации нефтешламов этих компании является их сжигания с использованием различные установок, так как нефтешлам относится к категории легковоспламеняемых и горючих материалов [223].

Горючесть и легковоспламеняемость нефтешлама обеспечивает содержания в них ценных углеводородных соединениях как нефть, парафин, смолы и асфальтены.

Поэтому нефтешлам следует рассматривать не как отход, а как ценное энергосырьевое и дополнительное модифицирующее сырье для других отраслей экономики [223].

Из-за отсутствия перспективных научных разработок инновационного характера готовых к применению касательно использования нефтешламов в качестве энергосырьевых и модифицирующего сырья в других отраслях производства до сих пор хранение нефтешлама в накопителях и сжигание их вызывает сложные экологические проблемы [224-225].

Проблемой утилизаций нефтяных шламов посвящены и труды [226-228] зарубежных ученых. Учеными из Вильнюсского технического университета (Литва) были проведены научно-экспериментальные исследования по использованию нефтяных шламов в технологиях керамических материалов. Полученные научные результаты авторов показали перспективность использования нефтяных шламов в керамическом производстве с точки зрения модификаций керамических масс и улучшения физико-механических свойств готового продукта.

В работе [229] авторами проведены исследования по использованию отработанных автомобильных масел (отходы нефтепродуктов) в композиции с кварцевым песком для производства легких заполнителей в качестве модифицирующей добавки к глинистому сырью. Добавка 1% отработанных масел в композиции с кварцевым песком позволили увеличить газообразование, вспучиваемость глинистого сырья, повысить механическую прочность и снизить температуру вспучивания глинистого сырья.

Применение нефтешламов в качестве сырья для других отраслей является одним из рациональных способов его использования, так как достигается определенный экологический и экономический эффект [230].

Имеются исследования ученых по утилизации нефтешламов позволяющие получать много полезных продуктов: товарную нефть, топливо для котельных установок, некоторые строительные материалы.

Известны также технологии и специальное оборудование для переработки нефтяных шламов с извлечением остаточной нефти и утилизацией твердых отходов (кека) в материалы для дорожного строительства [231-234].

Одним из важных отраслей в экономике любого государства является производство строительных материалов. В производстве строительных материалов есть предприятия в технологическом процессе которых обязательное условие высокотемпературный обжиг и связанные с высокими затратами энергоносителей (уголь, газ, дизельное топливо и т.п.).

К числу таких производств можно отнести производство керамического кирпича, керамзита, аглопорита, извести, цемента [235].

В статье отмечается, что Wile бурения нефтяных и газовых скважин бурового шлама образуется. Он скапливается миллионы тонн и занимает боль-

шую территорию. Это наносит вред окружающей среде. Буровой шлам после его нейтрализации или отверждения могут быть использованы в производстве строительных материалов - кирпича, керамзит и других строительных изделий [236].

В статье [237] дается технико-экономическое обоснование обработки осадка современного маслметоды. Основные параметры нового блока очистки нефтешламов ресурсоэффективной, что позволяет извлекая столько же нефти, как это возможно и утилизации других компонентов в эффективным способом было изложены. На основании результатов расчета, было выявлено, что для того, чтобы снизить затраты блока обработки и затрат, связанных с утилизацией ила, необходимо применять различные комбинации существующих методов лечения.

Дальнейший прогресс в нефтяной промышленности продвигает применение ресурсосберегающих технологий на основе технических, экономических и экологических принципов. Нарушение вышеуказанных принципов как правило, приводит к потере невозполнимых природных ресурсов и, как следствие, нанесение ущерба окружающей среде.

Таким образом, международные экологические стандарты ISO 14000 стремятся убедить компании принять более Ответственность за нарушение этих принципов и правил [237].

Тем не менее, финансовые затраты ежегодно понесенные нефтяными компаниями из-за транспортировки нефти и газа аварий не снизится [238].

Это, очевидно, требует улучшения в существующих технологиях и предлагает разработку новые, которые были бы эффективны в обнаружении разливов нефти, устранение и дальнейшая обработка нефти осадка.

Годовой объем разлитых углеводородов, которые необходимо использовать призывает разработать эффективные, разумно ценам и экологически чистые технологии, основанные на различных физических и химических методов разделения. Кроме того, обработка нефтяного шлама был одним из наиболее важных аспектов защита окружающей среды в нефтяной промышленности [239].

Выводы по главе 1

1. Теоретические и практические принципы структурообразования строительной керамики на стадии формования, сушки и обжига достаточно хорошо изучены и основаны на результатах керамических масс на основе глинистого сырья. Однако при создании ресурсо- и энергосберегающей технологии строительной керамики все шире используются нетрадиционные сырьевые материалы, включая отходы различных производств. Поэтому требуются дополнительные исследования с учетом свойств и специфических особенностей применяемых сырьевых материалов.

2. При реализации поставленной задачи одним из эффективных путей повышения эксплуатационных свойств керамики является введение в состав масс

кальцевосиликатных смесей, что позволяет использовать в качестве основного сырья высокоосновные силикатные системы, какими являются фосфорные шлаки.

3. Использование фосфорных шлаков в керамических массах требует комплексного изучения их свойств. Химико-минерологическая характеристика и некоторые свойства шлаков подробно изучены. Однако все еще открытым остается вопрос о процессах спекания шлаков в зависимости от их дисперсности, что особенно важно для получения изделий по керамической технологии.

4. В керамических массах фосфорные шлаки в настоящее время в основном используются в качестве добавок в шихту для получения облицовочных плиток. При этом установлено их положительное влияние на физико-механические свойства изделий.

5. Имеющиеся сведения по использованию фосфорных шлаков и зол ТЭЦ в качестве основного сырья заключаются в получении изделий при значительном содержании пластичных глин, что повышает водопотребность смеси и обуславливает увеличение продолжительности сушки сырца. Кроме того, присутствие значительного содержания глины повышает степень инертности массы по отношению к обжигу, тем самым удлиняет процесс обжига изделий. Это приводит к повышению и топливно-энергетических затрат. В совокупности известные составы сырьевых смесей не обеспечивают интенсивность производства изделий на их основе.

6. В этой связи разработка составов масс с использованием техногенных продуктов и местных сырьевых материалов должна быть произведена с учетом факторов, определяющих формовочные, сушильные и обжиговые свойства изделий, тем самым обеспечивая улучшение технологических и физико-механических свойств готового продукта.

7. В литературе не имеются сведения по исследованию процессов формирования структуры в керамических массах с использованием фосфорных шлаков, барханных песков, глинистых сланцев и полиминеральных глин. Поэтому их исследование представляет научный интерес с точки зрения ресурсо- и энергосбережения и создания физико-химических и технологических условий получения изделий с улучшенными свойствами.

Глава 2. Химико-минералогический состав и свойства глинистого сырья и отходов промышленности.

Гранулированный фосфорный шлак Ново-Жамбылского фосфорного завода представляет собой зернистый материал серного цвета. Модуль крупности 3,9-4,1.

Гранулометрический состав шлака характеризуется следующими соотношениями фракций. (Табл. 1)

Таблица 1. Гранулометрический состав гранулированного фосфорного шлака

Диаметр отверстий сита, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	менее 0,14
Остаток на сите, %	14-17	35-37	26-30	14-17	2-5	2-4

По химическому составу (табл. 2) фосфорные шлаки относятся к основным

$$M_0 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \geq 1$$

Таблица 2 Химический состав гранулированного фосфорного шлака

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас. %												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	SO ₃	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	п.п. п.
Гранулированный фосфорный шлак	41,0	5,70	-	46,02	2,06	0,14	1,76	1,12	0,6	-	0,67	-	0,92

Резкое охлаждение шлакового расплава в процессе грануляции обуславливает в основном его стекловидное строение. Содержание стеклофазы в них составляет 65-97%.

Закристаллизованная часть шлака в основном представлена псевдоволластонитом $\alpha\text{-CaO*SiO}_2$ с показателями преломления

$$N_g = 1,652 \pm 0,0015; N_p = 1,608 \pm 0,0015.$$

В естественном состоянии шлаки рентгеноаморфны.

Рентгенофазовый анализ (рис.5.) термообработанного шлака при 900⁰С показывает наличие в нем волластонита ($d/n = 3,85; 3,50; 3,30; 2,96; 2,706; 2,55; 2,34; 2,18; 2,02; 1,82; 10^{-10}\text{м}$), мелилита ($d/n = 3,06; 2,86; 2,47; 2,30; 1,98; 1,88; 10^{-10}\text{м}$) и куспидина ($d/n = 3,30; 3,06; 2,55; 2,30 \cdot 10^{-10}\text{м}$).

На кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) рис.5. При температуре 770⁰С наблюдается незначительный эндотермический эффект,

связанный с размягчением шлакового стекла, а экзотермический эффект при 865⁰С соответствует кристаллизации волластонита.

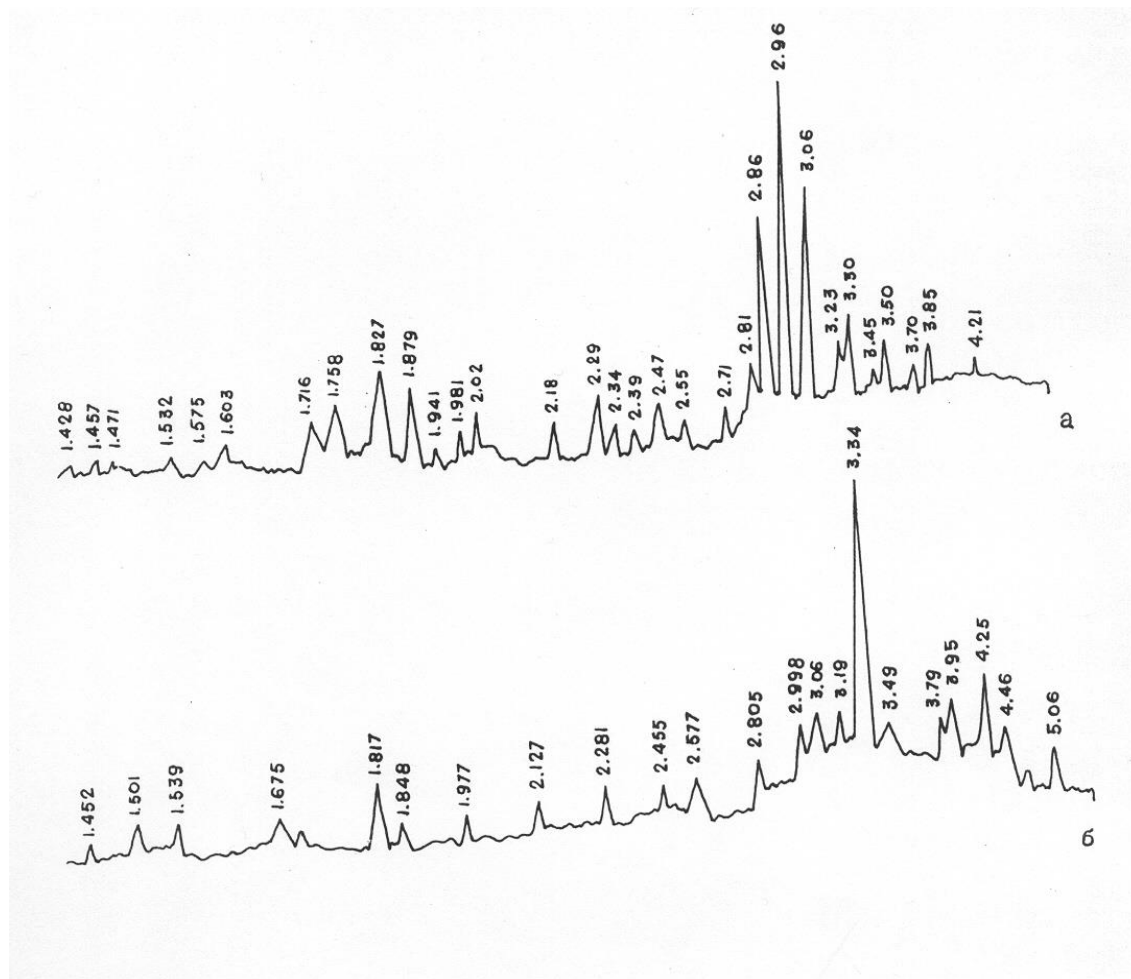


Рис. 5 Рентгенограмма сырьевых материалов
а - гранулированный фосфорный шлак термообработанный при 900⁰С, б - глина Дарбазинская.

Глина Дарбазинского месторождения по огнеупорным свойствам относится к легкоплавким. По содержанию Fe₂O₃ к глинам с высоким содержанием красящих оксидов, а по содержанию Al₂O₃ к группе кислого сырья (табл.3).

Таблица 3 Химический состав глины Дарбазинского месторождения

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас.%												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	SO ₃	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	п.п. п.
Глина Дарбазинская	61,51	16,06	-	2,27	3,21	5,36	-	-	1,27	-	3,57	-	4,63

Минералогический состав глины (рис.3.) представлен в основном монтмориллонитом d/n=5,06; 4,46; 3,79; 3,06; 2,455; 2,28; 2,127; 1,977; 1,817; 1,675*10⁻¹⁰м.

На кривой дифференциально-термического анализа глины (рис.6.) фиксируется ряд эндотермических и экзотермических эффектов. Эндотермический эффект при температуре 125⁰С связан с потерей адсорбционной воды, а при 545⁰С соответствует удалению химически связанной воды. Эндотермический эффект при температуре 885⁰С совпадает с разложением кальцита выделяем СО₂. Экзотермический эффект при 300⁰С обусловлен выгоранием органических примесей, а при температуре 915⁰С- с кристаллизацией высокотемпературных фаз.

Суглинок Жамбылского месторождения содержит до 12% монтмориллонового компонента, находящегося в форме смешаннослойных образований с гидрослюдой и каолинитом. На рентгенограмме наблюдаются рефлексy этих минералов. (рис.7.)

Из кристаллических фаз в глине также содержится кварц d/n=4,23; 3,34; 1,974; 1,813; 1,538*10⁻¹⁰м, полевоy шпат d/n=3,18; 2,286*10⁻¹⁰ м, кальцит d/n=3,02; 2,018; 1,912*10⁻¹⁰м и гематит d/n=1,839; 1,686; 1,590*10⁻¹⁰м.

По содержанию Al₂O₃ суглинок относится к группе кислого сырья, а по огнеупорности к легкоплавким. По содержанию Fe₂O₃ к сырью с высоким содержанием красящих оксидов (табл. 4).

Таблица 4 Химический состав суглинка Жамбылского месторождения

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас.%												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	SO ₃	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Суглинок Жамбылский	52,58	12,25	-	12,0	2,13	5,10	-	-	2,57	-	3,60	-	9,78

На кривой ДТА (рис.7.) - суглинка при 120⁰С наблюдается эндоэффект связанный с удалением адсорбционной воды, а экзоэффект при 280⁰С соответствует сгоранию органических примесей. Эндотермический эффект при 830⁰С совпадает с температурой разложения кальцита с выделением углекислого газа.

Глинистые сланцы - уплотнившиеся и частично перекристаллизовавшиеся под большим давлением глины. В тонком молотом состоянии обладают свойствами глин. По содержанию Al₂O₃ относятся к группе кислого сырья (табл. 5).

Таблица 5 Химический состав глинистого сланца

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас.%												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	SO ₃	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Глинистые сланцы	58,0	5,8	0,2	14,6	2,5	2,1	1,5	0,7	0,5	7,5	1,5	2,2	2,9

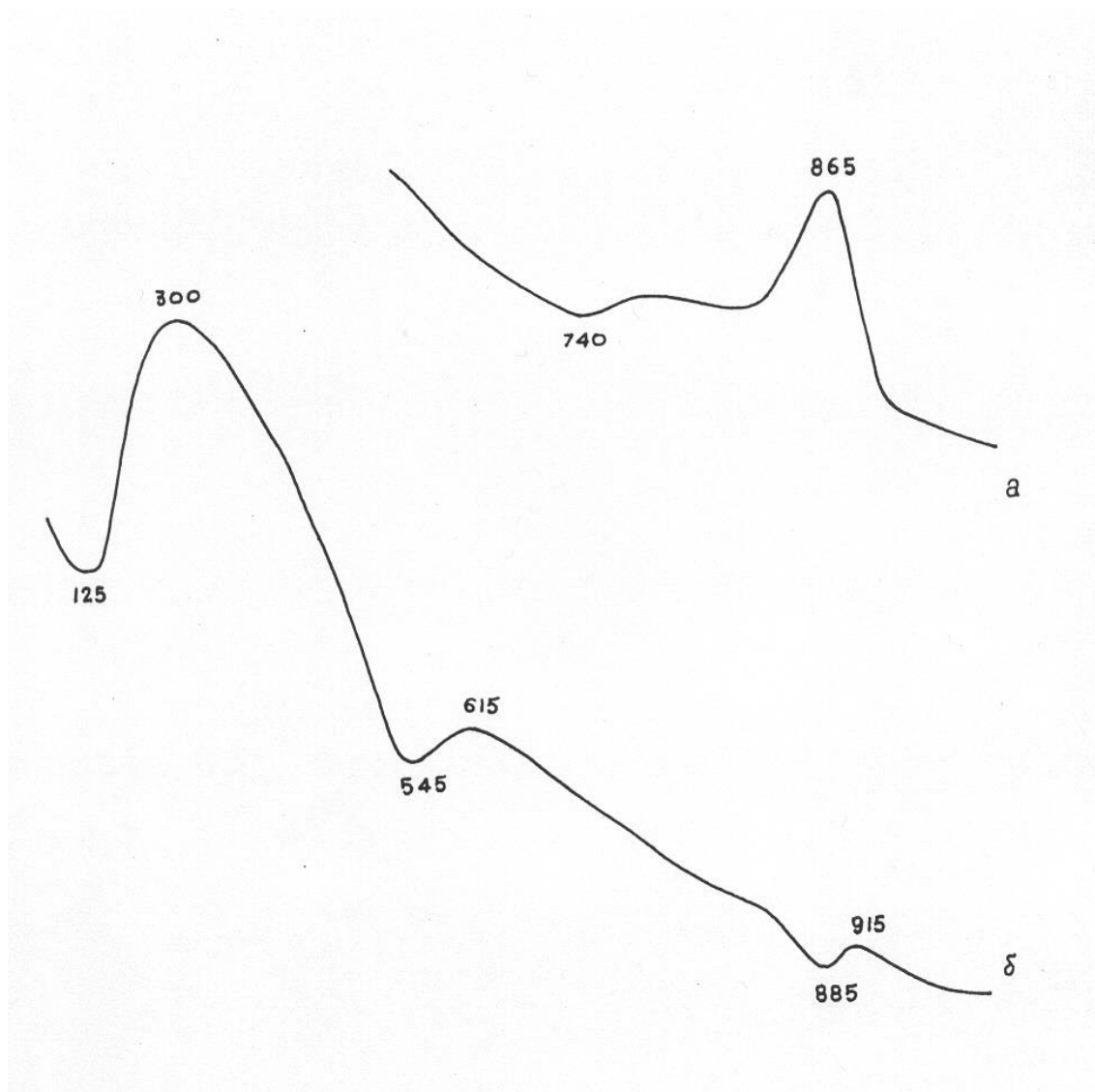


Рис. 6 Термограммы сырьевых материалов
 а - гранулированный фосфорный шлак,
 б - Дарбазинская глина.

Как показывает рентгенофазовый анализ глинистые сланцы представлены кварцем $d/n=3,34; 2,127; 1,824; 1,669; 1,539 \cdot 10^{-10}$ м каолинитом $d/n=3,56; 2,486; 2,284; 1,985; 1,965; 1,704; 1,659; 1,486 \cdot 10^{-10}$ м, гидрослюдой (иллит) $d/n=4,47; 2,561; 2,24; 1,848 \cdot 10^{-10}$ м, полевым шпатом (адуляр) $d/n=4,21; 3,22; 2,561 \cdot 10^{-10}$ м и гематитом $d/n=2,69; 2,51; 2,20 \cdot 10^{-10}$ м. (рис.6.)

На кривой дифференциально-термического анализа глинистого сланца при 110°C наблюдается эндотермический эффект связанный с удалением адсорбционной воды, а экзоэффект при 240°C соответствует сгоранию органических примесей. Других изменений до 1000°C дериватографически не зафиксировано. (рис.6.)

Пластичность использованных глинистых материалов представлена в табл.6

Таблица 6 Пластичность глинистых компонентов

Наименование глин	Число пластичности	Классификация по ГОСТ 9169-75
Глина Дарбазинского месторождения	37,5	высокопластичная
Суглинок Джамбулского месторождения	11,5	умеренно-пластичный
Глинистые сланцы	8,5	умеренно-пластичные

Зола Кызылординской ТЭЦ-6 - рыхлый материал черно-серого цвета. Гранулометрический состав золы представлен в табл.7

Таблица 7 Гранулометрический состав золы Кызылординской ТЭЦ-6

Наименование сырья	Фракционный состав, %					
	Размер частиц, мм.					
	Более 0,25	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	менее 0,001
Зола Кызылординской ТЭЦ-6	0,40	17,60	62,03	11,84	8,08	Следы

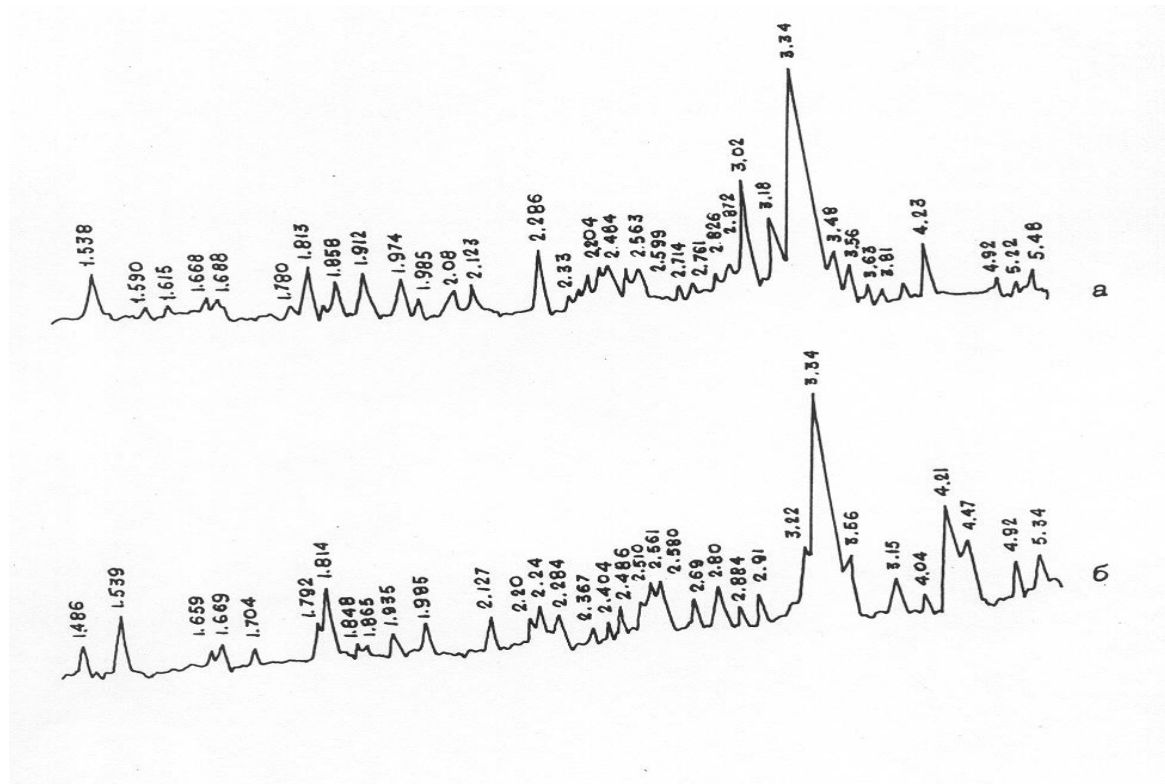


Рис. 7 Рентгенограмма сырьевых материалов
а - суглинок Жамбылского месторождения,
б - глинистые сланцы.

В составе золы присутствует четыре группы вещества: органические, стекловидные, кристаллические и аморфизированные глинистые агрегаты.

Органическая часть золы представлена коксом и полукоксом с низкой гигроскопичностью и выходом летучих веществ. Химический состав золы представлен в табл.8

Таблица 8 Химический состав золы Кызылординской ТЭЦ-6

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас. %												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	SO ₃	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	п.п. п.
Зола Кызылординской ТЭЦ-6	57,7	24,5	-	1,10	1,0	4,1	-	-	0,13	-	1,57	-	8,70

Кристаллическую часть зол представляет кварц, полевой шпат 4-9%, муллит 3%, магнетит 3%, гематит 2%, корунд 11%. Содержание аморфизированных глинистых частиц и стекловидных веществ составляет 10-12% и 50-52% соответственно. На рентгенограмме (рис.8.) зафиксированы рефлекссы минералов кристаллической части золы. Изменения, происходящие при нагревании в золе можно проследить с помощью дифференциально-термического анализа рис.8. Эндотермический эффект на кривых ДТА при 110⁰С связан с испарением из зол адсорбционной воды.

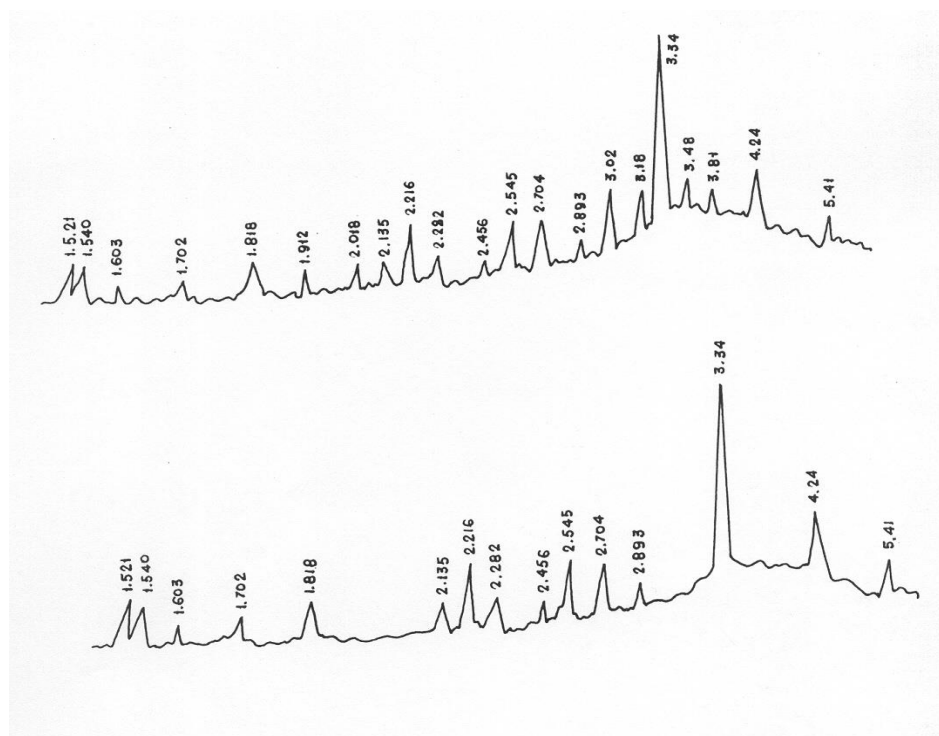


Рис. 8 Рентгенограмма сырьевых материалов
а - барханный песок Кызылординского месторождения,
б - зола Кызылординской ТЭЦ-6.

Температура воспламенения углерода полукоксовых и коксовых остатков в золах фиксируется при 400⁰С. Экзотермический эффект на ДТА с максимумом 610⁰С связан с характеристикой и количеством полукоксовых и коксовых остатков в золе.

Отход производства сульфоугля - угольная пыль представляет собой сыпучий материал черного цвета.

Химический и гранулометрический состав, а также основные свойства угольной пыли приведены в табл. 9,10,11

Таблица 9 Гранулометрический состав угольной пыли

Диаметр отверстий сит, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	менее 0,14
Остаток на сите, %	-	-	5,2	35,15	25,25	34,4

Таблица 10 Химический состав угольной пыли

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас.%												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	SO ₃	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Угольная пыль	11,2	3,3	-	-	-	-	-	-	С углерод 85,5	-	-	-	-

Таблица 11 Основные свойства угольной пыли

Наименование отхода	Влажность %	Зольность %	Выход летучих веществ, %	Содержание серы, %	Теплотворная способность, ккал/кг
Угольная пыль	10,8	18,6	32,6	4,9	3800

Для применения в керамической промышленности исследованы характеристики барханных песков двух месторождений: барханный песок Тасбуgetского месторождения (Кызылординской области) и Жамбылского месторождения (Жамбылской области). Оба месторождения расположены вблизи областных центров.

Исследование барханных песков выполняли с применением методов дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. (рис.8,10)

Некоторые физические характеристики исследованных барханных песков приведены в таблице.13

Таблица 12 Гранулометрический состав барханных песков

Наименование месторождений	Остатки на ситах	Размер ячейки шт, мм						Прошло через сито
		5,0	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	
Тас-Бугетское (Кызылординская обл.)	частные	0	0	0	0	0,5	48,3	51,2
	полные	0	0	0	0	0,5	48,8	100,0
Жамбылское (Жамбылская обл.)	частное	0	0	0	0	1,5	46,5	53,5
	полное	0	0	0	0	1,5	48,0	100,0

Таблица 13 Физические характеристики барханных песков.

N	Наименование показателей и единицы измерения	Месторождения песка	
		Тас-Бугетское	Жамбылское
1	Насыпная плотность, кг/м ³	1350	1390
2	Пустотность, %	48,9	48,0
3	Истинная плотность, г/см ³	2,64	2,65
4	Модуль крупности, М _к	0,49	0,44
5	Удельная поверхность, см ² /г	365	350
6	Потеря массы при отмучивании, %	1,3	0,9
7	Калориметрическая проба	Светлее эталона	светлее эталона

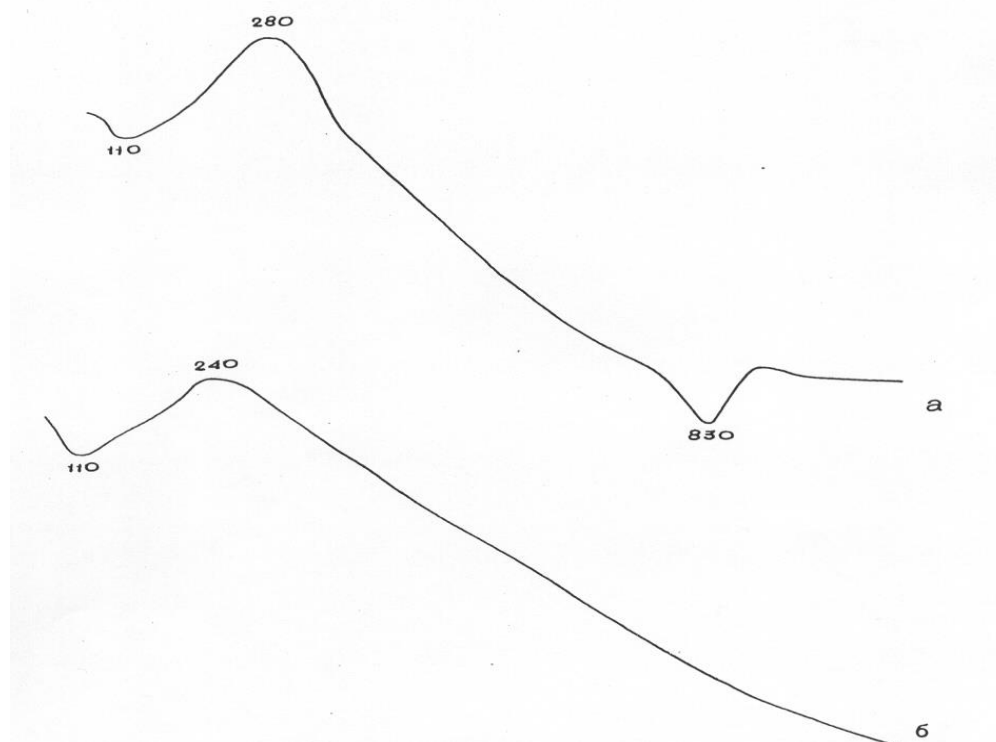


Рис. 9 Термограммы сырьевых материалов
а - суглинок Жамбылского месторождения,
б - глинистые сланцы.

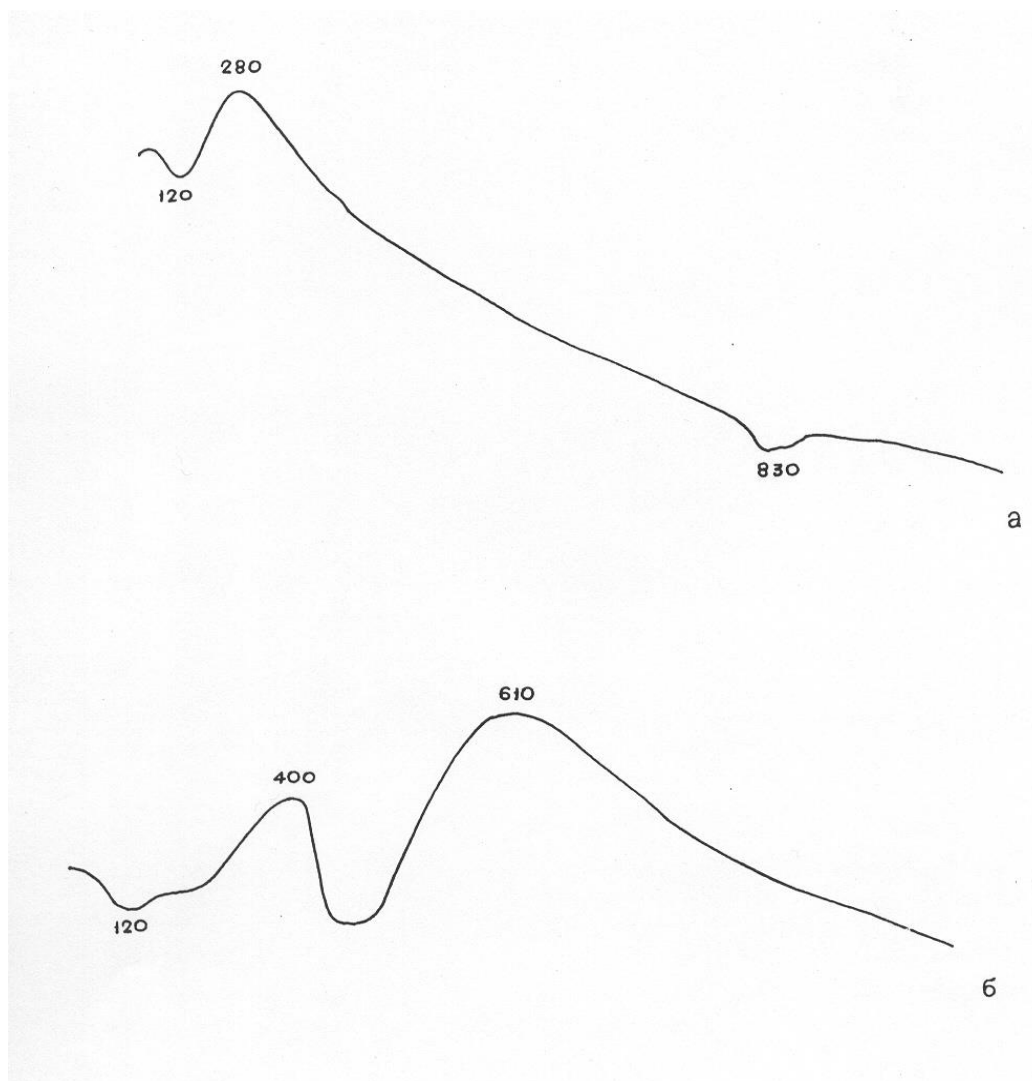


Рис. 10 Термограммы сырьевых материалов
а - барханный песок Кызылординского месторождения,
б - зола Кызылординской ТЭЦ-6.

Таблица 14 Химический состав барханных песков

Наименование песков	Содержание окислов							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	п.п.п	сумма, %
Тас-Бугетское (Кызылордин- ская обл.)	73.6	5.56	1.99	8.0	1.0	1.9	6.9	99,53
Жамбылское (Жамбылская обл.)	74.5	4,96	1,84	7.12	1,1	1.83	8,2	99,55

Таблица 15 Минералогический состав барханных песков

Наименование месторождений	Содержание минералов, %		
	кварц	полевои шпат	карбонат
Тас-Бугетское (Кызылординская обл.)	63,7	18,3	13,8
Жамбылское (Жамбылская обл.)	65,8	15,3	17,9

В качестве модифицирующего компонента выбран нефтешлам нефтедобывающей компаний ТОО «Жайык Мунай» (г. Уральск, Республика Казахстан).

Нефтяная промышленность в силу специфики своей деятельности является потенциально опасной для окружающей среды. Это обусловлено токсичностью перерабатываемых углеводородов и веществ, применяемых в технологических процессах. Одним из основных источников загрязнений окружающей среды являются нефтешламы.

В Западно - Казахстанской области уже сейчас остро стоит вопрос о хранении нефтешламов, в связи с ростом добычи нефти в регионе власти области вынуждены были перенести полигоны утилизации нефтешламов.

В регионах нефтедобычи и переработки шламы сбрасываются в открытые земляные резервуары - нефтешламовые амбары, которые оказывают существенное влияние на окружающую среду - почву, воздух, воду, растительный и животный мир. Предприятия со своей стороны платят огромные экологические штрафы и выплаты за эмиссию углеводородов, хранение отходов добычи и переработки нефти и нефтепродуктов. Поэтому в связи с возрастающими требованиями к охране окружающей среды проблема утилизации и ликвидации амбаров из года в год приобретает все большее значение.

Причины образования нефтешламов:

- строительство нефтяных и газовых скважин;
- промысловая эксплуатация месторождений;
- проведение геолого - разведочных мероприятий;
- очистке сточных вод, очистка емкостей, резервуаров;
- замазученный песок или грунт.

Нефтешлам представляет собой эмульсию нефтепродуктов в воде, стабилизированную твердой фазой, состоящих в основном из твердых песчаных, глинистых частиц, частиц гидроксидов металлов, карбонатов щелочно-земельных, сульфидов железа, элементарной серы.

В естественном виде нефтешлам является горючим и легко воспламеняется. Проверка легко воспламеняемости осуществлялось путем поджога пробы в лабораторных условиях (рисунок 11). Данное свойство нефтешлама дает основание их использовать в качестве энерговыделяемого и модифицирующего

компонента в составе керамических масс взамен дорогостоящего природного угля.



Рисунок 11 – Момент определение способности нефтешлама к горению

В лаборатории КГУ им. Коркыт Ата был проведен анализ нефтешламов из накопителей ТОО «Жайык Мунай». Результаты анализов представлены в таблице 2. Содержание нефтепродуктов от 13 до 70 %, мех. примесей от 2 до 31%, воды от 8 до 82%.

Таблица 16 - Состав нефтешламов

Номер шламонакопителя, месяц	Нефтепродукт, % масс.	мех.примеси,% масс.	Вода,%масс
Шламонакопитель №1	31,19	30,24	38,57
Шламонакопитель №2	59,66	23,33	17,01
Шламонакопитель №3	62,75	10,59	26,66
Шламонакопитель №4	30,9	26,65	42,45
Шламонакопитель №5	66,94	7,71	25,35
Шламонакопитель №6	25,35	22,03	8,22
Шламонакопитель №1	43,03	25,24	31,73
Шламонакопитель №6	13,98	3,79	82,23
Шламонакопитель №3	69,98	9,02	21
Шламонакопитель №4	44,41	2,56	53,03

Также проводили анализ кека на содержание нефтепродуктов, воды, механических примесей. Кек, полученный после разделения, содержит до 30 % нефтепродукта, воды до 60%, механических примесей до 25 %.

Нами установлено, что при длительном хранении ловушечные (резервуарные) и амбарные нефтешламы со временем разделяются на несколько слоев с характерными для каждого из них свойствами:

- верхний слой - трудноразделимая эмульсия нефтепродуктов с водой и механическими примесями, с глубиной слоя количество нефтепродуктов и примесей снижается;

- средний слой - осветленная вода, загрязненная нефтепродуктами и взвешенными частицами;

- нижний слой - донный осадок, состоящий из твердой фазы, пропитанной нефтепродуктами и водой; содержание нефтепродуктов относительно постоянное, количество механических примесей растет с глубиной.

Когда накопители опустошаются, придонный слой промывают водой и вывозят на полигон захоронения твердых отходов.

Хроматографический анализ проведен согласно методике, приведенной в работе [28]. Условия хроматографирования при анализе углеводородов, выделенных из нефтешлама: подвижная фаза (газ носитель) – гелий; температура испарителя 350⁰С, сброс потока (Split) – 30:1; температура термостата колонки, начало 70⁰С, подъем температуры 4⁰С в минуту, конец 290⁰С, при этой температуре удерживается 30 мин, общее время анализа 85 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-5MS, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан (95%), дифенилполисилоксан (5%).

На рисунке 12 приведена хроматограмма исследованного нефтешлама. Углеводородный состав пробы приведены в таблице 17.

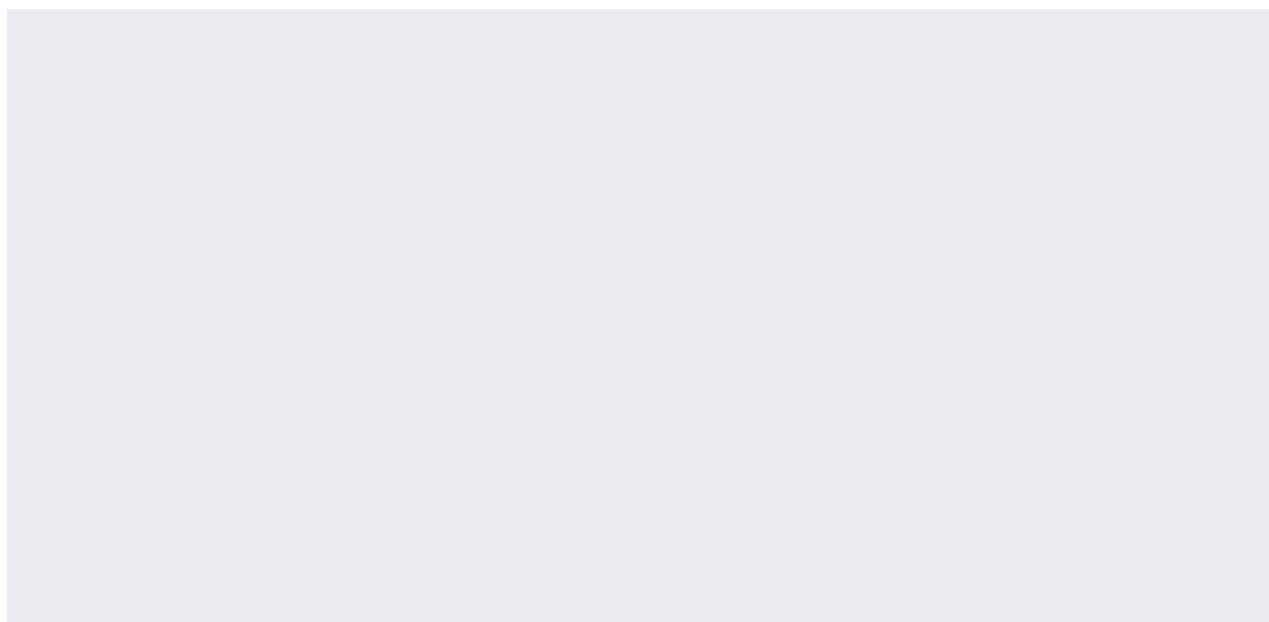


Рисунок 12 – Хроматограмма углеводородов, извлеченных из исследуемого нефтешлама

Таблица 17 - Групповой состав углеводородов по результатам хромато-масс спектрометрического анализа

Группы углеводородов содержащихся в нефтешламе	Количественное содержание, масс. %
Парафины	46,38
Неконденсированные циклопарафины	27,71
Конденсированные циклопарафины с 2 кольцами	8,45
Конденсированные циклопарафины с 3 кольцами	6,92
Бензолы	2,74
Нафтенобензолы	0,10
Динафтенобензолы	0,10
Нафталины	3,66
Аценафтенy	2,96
Фенантрены	0,98

2.2. Основные методики исследований

Все исследования сырьевых материалов, готовой продукции – керамзита проводили в следующих лабораториях: лаборатории Западно-Казахстанского аграрно-технического университета имени Жангир хана, лаборатории ЮКГУ имени Ауезова, лаборатории инженерного профиля «Методы физико-химического анализа» Кызылординского Государственного университета им. Коркыт Ата, лаборатории «Геологии и геофизики» Самарского государственного технического университета.

Определение водопоглощения, насыпной плотности, прочности керамических заполнителей при сдавливании в цилиндре, коэффициента вспучивания, влажности заполнителя проведено согласно ГОСТ 9758.

Определение основных физико-механических свойств легкого бетона с использованием разработанного керамзита выполнено согласно ГОСТ 12730.1, ГОСТ 12730.3, ГОСТ 10180, ГОСТ 7076.

Для измельчения лессовидного суглинка использовали лабораторную шаровую мельницу МШЛ-1П (рисунок 13).



Рисунок 13 - Лабораторная шаровая мельница марки МШЛ-1П

Для термической подготовки сырцовых гранул использовали сушильный шкаф, а для обжига – лабораторную высокотемпературную вращающуюся печь марки RSR120/1000/13 (рисунок 14)



Рисунок 14 - Сушильный шкаф ШСП 0,5-70.



Рисунок 15 - Лабораторная высокотемпературная вращающаяся печь RSR120/1000/13

Для получения однородной массы нефтешлам перешивался в двухвальном смесителе.

Для определения морозостойкости образцов, применяли камеру тепла и холода КТХ (рисунок 16).



Рисунок 16 - Камера тепла и холода КТХ

Для определения плотности, водопоглощения образцов, для взвешивания сырьевых материалов и готовой продукции, использовали лабораторные весы (рисунок 17).



Рисунок 17 - Лабораторные весы

Измерение теплопроводности образцов производится с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ-4 «ЗОНД» (рисунок 18).

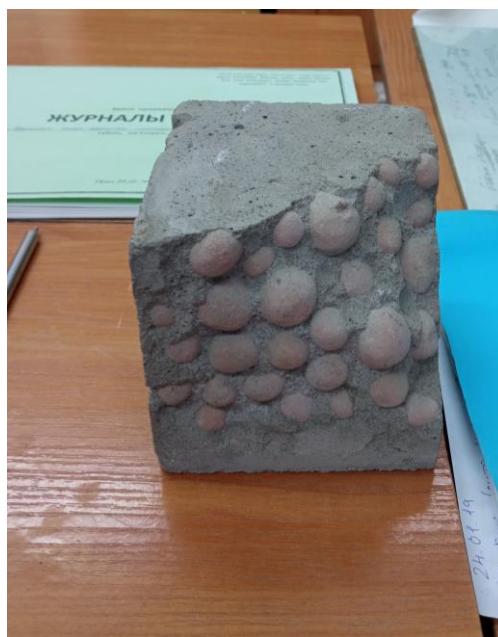


Рисунок 18 - Измеритель теплопроводности
ИТП-МГ-4 «ЗОНД»

Крупные и мелкие пористые заполнители должны соответствовать требованиям ГОСТ 9757-90 – керамзитовый гравий, щебень и песок дробленый и обжиговый, шунгизитовый гравий и песок, аглопоритовый гравий, щебень и песок, пористые щебень и песок из металлургического шлака (шлаковая пемза).

Изучение углеводородного состава нефтешлама проводились с помощью газового хромато-масс-спектрометра Agilent 7890A/5975C (США), приведенного на рисунке 19.



Рисунок 19 - Хромато-масс-спектрометр Agilent 7890F/5975C

Хроматографический анализ проведен согласно методике, показанной в работе [126]. Условия хроматографирования при анализе углеводородов, выде-

ленных из нефтешлама следующие: подвижная фаза (газ носитель) – гелий; температура испарителя 355 °С, сброс потока (Split) – 30:1; температура термостата колонки, начало 75 °С, подъем температуры 4,5 °С в минуту, окончание температуры 280 °С, при этой температуре удерживается 30 мин, общее время анализа 80 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-5MS, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан (95 %), дифенилполисилоксан (5%).

Фракционный состав нефтешлама определяли с помощью прибора АРН-ЛАБ-02. Перегонка образца объемом 100 мл проводилась под постоянным наблюдением за показаниями термометра и объемами конденсата.

Массовая доля серы в нефтешламе определялась на приборе «Спектроскан-Макс GF2E» (Россия). Измерялась интенсивность флуоресцентного излучения серы, возбуждаемого при облучении исследуемой пробы рентгеновскими лучами.

Теплоту сгорания исследуемого образца определяли на калориметре С2000 фирмы IKA-Werke (Германия). Она определялась при полном сжигании предварительно взвешенной массы в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода, производили измерение количества теплоты, которая выделяется при сгорании вспомогательных веществ.

Содержание механических примесей определяли фильтрованием исследуемого нефтешлама с предварительным растворением в бензине и промыванием осадка на фильтре растворителем, с последующим высушиванием и взвешиванием.

Содержание хлористых солей определяли титрованием водного экстракта двухвалентной азотнокислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазида.

2.2.1. Методы исследования структуры и фазовых превращений

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3 при СиК и Со-излучениях.

Для определения кристаллических фаз, размера частиц и кристаллов, количественного соотношения кристаллической и аморфной фаз использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 фирмы «JEOL» (Япония).

Для изучения топографии и микроструктуры поверхности, различных образцов, качественный и количественный анализ состава образца в точечной области применяли растровый электронный микроскоп JSM-6390LV фирмы «JEOL» (Япония).

Качественный и количественный фазовый анализ, определение параметров ячейки и ориентировки кристаллов, анализ структур поликристаллов, микронапряжений и текстур, количественный элементный анализ неорганических веществ и материалов, изотопный анализ проводили на дифрактометре рентгеновском XPert PRO фирмы «PANalytical».

Одновременное определение состава химических элементов от бора до урана в суглинке проводили с помощью электронного микроскопа JSM 6490LV.

Электронный микроскоп JSM 6490LV INCA Energy-350 (OXFORD Instruments, Великобритания) фирмы «JEOL» (Япония) (рисунок 20) с приставкой энергодисперсионного анализа HKL Basis (OXFORD Instruments, Великобритания), с возможностью работы над поликристаллическими объектами позволяет исследовать наноуровневые тонкослойные структуры органических и неорганических веществ. Допустимое разрешение составляет от 5 до 300 000 и 3 нанометров ($3 \cdot 10^{-9}$ м). Это самый большой допустимый диапазон для этого класса систем.



Рисунок 20 - Электронный микроскоп JSM 6490LV

Проведение петрографических исследований структур, состояния пограничных (контактных) слоев и других образцов легких заполнителей производили при помощи оптико-цифрового микроскопа марки «Webber G50s» (рисунок 21), имеющего оптическую систему со степенью увеличения от 10 до 600 раз. Обработка изображения, т.е. перевод оптического изображения в цифровое, проводили с помощью видеоматрицы с веб-камеры марки «Philips SPS1000NC», достоинством которой является высокое разрешение: до 5 мегапикселей, а также доступное программное обеспечение, позволяющее легко устанавливать ее на компьютере и оперативно получать данные на «рядовых» компьютерах.



Рисунок 21 - Микроскоп марки «Webber G50s»

Дериватограмма образца лессовидного суглинка, мелкозернистого песка выполнялась на Q-дериватографе (рисунок 22), он используется для определения температуры внутри вещества, изменение массы, скорости изменения веса вещества в емкости и по времени, а также для квазитермических и квазиизобарных исследований. Эти квазиизотермические, квазиизобарические показания в отличие от обычных показателей помогают получить больше сведений.



Рисунок 22 - Дериватограф Q1500.

2.2.2. Методика исследований физико-механических свойств керамических масс

Определение чувствительности сырьевых смесей к сушке производили по методу М.С. Белопольского [146], заключающий в оценке коэффициента чувствительности к сушке по формуле:

$$K_{\text{ч}} = \frac{l_2 d_2}{l_1 d_1} / \left[\frac{1,275 \Delta m}{l_1 d_1^2 - l_2 d_2} - 1 \right] \quad (2)$$

где, l_1 и l_2 - начальная и конечная длина образца, см.;

d_1 и d_2 - начальный и конечный диаметры образца, см.;

$\Delta m = m_1 - m_2$; m_1 , m_2 - начальная и конечная массы образца, г.

Тонкость помола контролировалась просеиванием через сито 0,14.

Формовка образцов произведена по методу пластического формования.

Определение сырцової прочности (кгс/см²), МПа произведено на свежесформованных образцах куба 50х50х50 мм. Вычисление производили по формуле:

$$R_{\text{сырца}} = P/F \quad (3)$$

где, P - разрушающая нагрузка, кгс;

F - площадь поперечного сечения образца куба, см².

Общую усадку образцов определяли по изменениям линейных размеров образцов балочек 40х40х160 мм и кубов 50х50х50 мм после обжига и рассчитывали по формуле:

$$l_{\text{общ}} = (d_1 - d_2) 100 / d_1 \quad (4)$$

где, d_1 - расстояние между метками на свежесформованных образцах, мм

d_2 - расстояние между метками на образцах после обжига, мм.

Прочность при сжатии (кгс/см², МПа) обожженных образцов определялась по формуле:

$$R_{\text{сж.}} = P/F \quad (5)$$

где, P - разрушающая нагрузка, кгс;

F - площадь поперечного сечения обожженных образцов, см².

Прочность при изгибе (кгс/см², МПа) определялась на образцах балочках 40х40х160 мм по формуле:

$$R_{\text{изг.}} = Pl / bh^2 \quad (6)$$

где, P - разрушающая нагрузка, кгс;
 l - расстояние между опорами, см;
 b - ширина образца, см;
 h - высота образца, см.

Значение сырьевой прочности, прочности при сжатии и изгибе обожженных образцов принимали как среднее арифметическое значение результатов испытаний пяти образцов.

Водопоглощение определяли на кубиках 50·50·50 мм, обожженных при заданной температуре. Насыщение водой производили в течение 48 ч. при уровне воды выше верха образцов не менее 2 см.

Водопоглощение образца (% по массе):

$$W = (m_2 - m_1 / m_1) \cdot 100 \quad (7)$$

где, m_1 - масса обожженного образца, г.
 m_2 – масса насыщенного водой образца, г.

Средняя плотность или объемная масса (г/см³, кг/м³) образцов определялась по формуле:

$$\rho = m / v \quad (8)$$

где, m - масса обожженного и высушенного образца, г;
 v - объем обожженного образца в естественном состоянии, см³

Открытую пористость (%) образцов определяли из выражения:

$$\Pi_o = W \cdot \rho \quad (9)$$

где, W - водопоглощение, %;
 ρ - плотность образцов, г/см³.

Для определения теплопроводности, использовали измеритель теплопроводности ИТП-МГ-4 «ЗОНД».

Предел допускаемой погрешности ±10%.

Для определения морозостойкости образцов применяли камеру тепла и холода КТХ (рисунок 16).

Для проведения сушки образцов использовали в сушильный шкаф ШСП – 0,5 – 70. Сушку производили при $t = 70 - 80^\circ\text{C}$ и выдерживали до постоянной массы.

После сушки образцы обжигались в электрической печи СНОЛ 80/12 (рисунок 23) исследуемая область температуры обжига 800-1100⁰С.



Рисунок 23 – Электропечь камерная СНОЛ 80/12

Для помола сырьевых материалов использовали лабораторную шаровую мельницу (Рисунок 24) марки МШЛ 250х100



Рисунок 24 – Лабораторная шаровая мельница
марка МШЛ 250х100

При оценке результатов исследований пользовались среднеарифметическим значением ($\bar{X}$), среднеквадратичным отклонением (S) и показателем относительной изменчивости v (%), называемой коэффициентом вариаций:

п

$$X = (1/n) (X_1 + X_2 + \dots X_n) = (1/n) \sum_{i=1} X_i \quad (10)$$

где, $X_1, X_2, \dots, X_n$ - результаты отдельных измерений;
 n - число измерений

$$S = \pm \sqrt{1/(n - 1) \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (11)$$

где, $\sum (X_1 - X_2)$ - сумма квадратов отклонений всех измерений от среднего арифметического;
 n - число измерений.

$$v = (S / X) \cdot 100 \quad (12)$$

где, S - среднеквадратичное отклонение;
 X - среднее арифметическое значение.

Число испытываемых образцов принимали равным 10. В некоторых случаях число образцов удваивали.

2.2.3. Методика исследований при термообработке керамических масс

Проходящие сложные процессы силикатообразования в керамических массах при обжиге сопровождаются усадкой или расширением и изменениями свойств изделий в широких пределах в зависимости от температуры обжига [149].

Выявление этих зависимостей продиктовано необходимостью выбора температурных условий для получения изделий с рациональными составами сырьевых компонентов и высокими эксплуатационными свойствами.

На данном этапе поставлена цель решить, следующие задачи:

- выбрать температурную область термообработки исследуемых керамических образцов;
- исследовать наиболее важные физико-механические свойства термообработанных образцов, отражающих их качество и степень полноты обжига;
- установить основные закономерности изменение исследуемых свойств от температуры обжига;

Для исследования выбрали наиболее важные эксплуатационные характеристики керамики, которые формируются при термообработке, как огневая усадка, прочность при сжатии и изгибе, средняя плотность, водопоглощение и теплопроводность.



Рисунок 25 – Общий вид гранул

Дальнейшее проведения научно-экспериментальных работ по выявлению закономерностей изменения физико-механических свойств в зависимости от температуры обжига осуществлялась по следующей методике:

- подготовка лессовидного суглинка путем помола в лабораторной шаровой мельнице до полного прохождения через сито 1 мм;
- приготовление органоминеральной конгломератной смеси с нефтешламом;
- дозирование сырьевых материалов с помощью электронных весов;
- перемешивания сырьевой композиции в лабораторной мешалке с добавлением воды;
- формование образцов цилиндров (5х5х5см) пластическим методом;
- сушка образцов в сушильном шкафу при температуре 70-80 °С до остаточной влажности 4-5% со скоростью подъема температур 8-10 °С в час;
- высушенные образцы обжигались в муфельной печи при температурах 800, 900, 950, 1000 и 1100 °С с скоростью подъема температур 90-100 °С в час. Выдержка при конечной температуре обжига составляло 1 час. Образцы охлаждались при отключенной печи до комнатной температуры;
- после охлаждения образцы подвергались испытанию по определению физико-механических свойств.

2.2.4. Статистическая обработка результатов эксперимента

В таблицах 18, 19, 20, 21, 22 и рисунках приведены физико-механические свойства керамических образцов термообработанных при различных температурах.

Таблица 18 - Физико-механические свойства исследуемых образцов при температуре 800 °С

№ состава	Коэффициент чувствительности к сушке по экспресс – методу Чижского, сек.	Температура обжига, °С	Средняя плотность кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность Вт/м.К	Водопоглощение, %	Воздушная усадка, %	Огневая усадка, %
1	110	800	1710	6,1	1,42	0,38	27,2	2,1	0,6
2	125		1670	5,7	1,3	0,36	27,6	1,9	0,71
3	142		1660	5,14	1,26	0,35	28,1	1,7	0,8
4	157		1655	4,87	0,91	0,32	28,2	1,65	1,12
5	170		1647	4,42	0,86	0,3	28,4	1,49	1,64

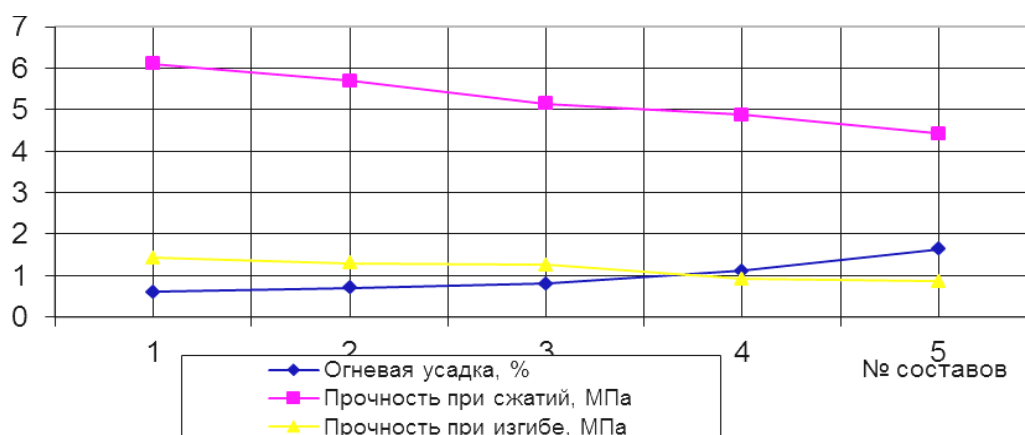


Рисунок 26 – Зависимость прочности при сжатии, при изгибе и огневой усадки от состава керамических композиций при температуре обжига 800°С

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением содержания органоминеральной конгломератной смеси с нефтешламом наблюдается некоторое снижение показателей прочности при сжатии и изгибе. Общее снижение составляет от 6,1Мпа до 4,42МПа и 1,42 до 0,86 соответственно.

При этом наблюдается увеличение показателей огневой усадки от 0,6 до 1,64%.

Следует отметить, что в данном интервале температуры обжига относительно низкие показатели прочности при сжатии и изгибе. Вероятно, этот температурный интервал является началом процессов спекания керамической композиции.

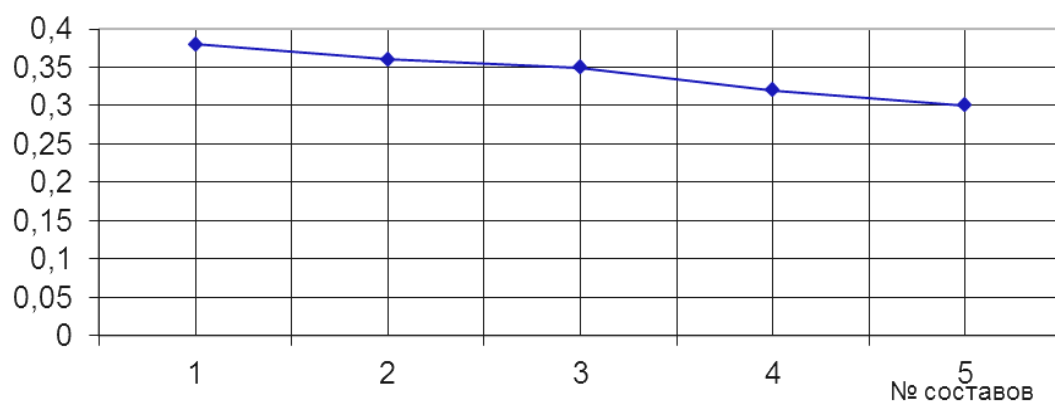


Рисунок 27 – Зависимость теплопроводности от состава керамических композиций при температуре обжига 800⁰С

Анализ закономерности изменения теплопроводности обожжённых образцов при температуре обжига 800⁰С показывает, что с увеличением содержания органоминеральной конгломератной смеси с нефтешламом наблюдается незначительное снижение коэффициента теплопроводности от 0,38 до 0,3 Вт/м.К.

Такая закономерность указывает на изменение микроструктуры керамического черепка в сторону увеличения степени пористости. Это подтверждается и результатами экспериментальных исследований закономерностей изменения показателей средней плотности и водопоглощения при термообработанных при 800⁰С (рисунок 28, 29)

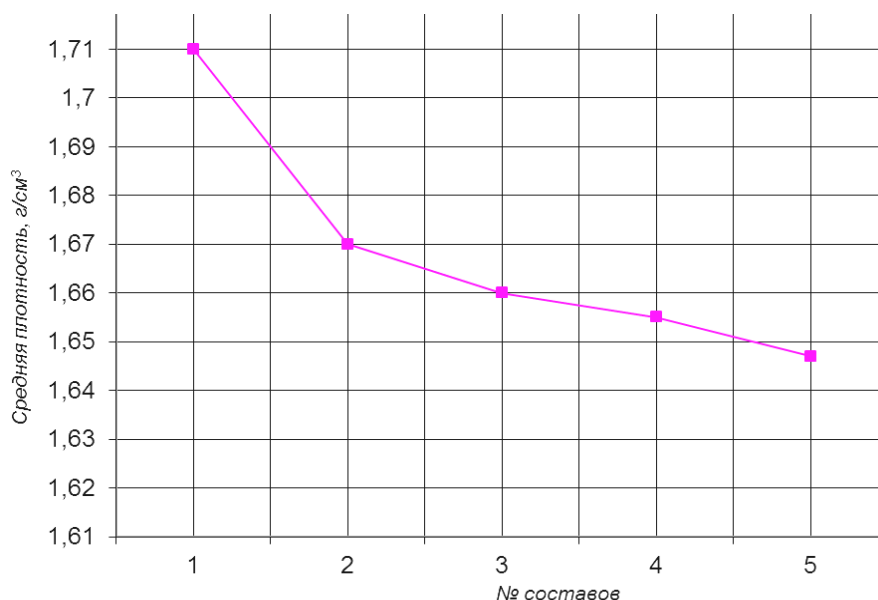


Рисунок 28 – Зависимость средней плотности от состава керамических композиций при температуре обжига 800⁰С

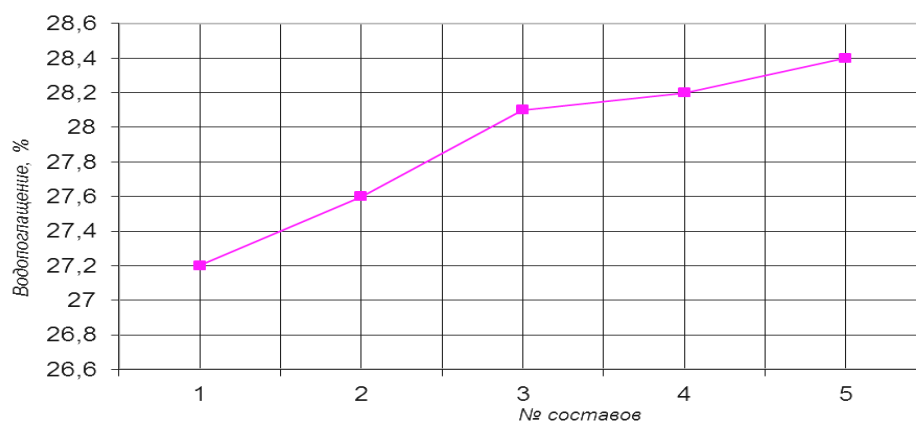


Рисунок 29 – Зависимость водопоглощения от состава керамических композиций при температуре обжига 800⁰С

Как показывают результаты полученных данных с увеличением содержания органоминеральной конгломератной смеси с нефтешламом четко наблюдается снижение показателей средней плотности от 1710 до 1647 кг/м³. А показатели водопоглощения возрастает от 27,2 до 28,4 %. Такая закономерность позволяют заключить, что в этом интервале температур вероятно параллельно происходит процесс начало спекания керамической композиции с процессом горения органической части нефтешлама. В результате начало горения нефтешлама образуются микропоры в керамическом черепке, что способствует снижению средней плотности, повышению водопоглощения и снижению коэффициента теплопроводности.

При подъеме температуры обжига до 900-950⁰С (табл 19,20, рис. 30-38) наблюдается значительное повышение прочностных показателей при сжатии и изгибе, огневой усадки. При этом значения показателей водопоглощения, средней плотности и теплопроводности имеет тенденцию к снижению.

Так в интервале температуры обжига 900-950⁰С прочностные показатели при сжатии и изгибе образцов находится на уровне 6,4- 11,7МПа и 1,03-2,8МПа соответственно.

Таблица 19 - Физико-механические свойства исследуемых образцов при температуре 900 °С

№ составов	Температура обжига, °С	Средняя плотность кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность Вт/м.К	Водопоглощение, %	Огневая усадка, %
1	900	1650	7,7	1,54	0,39	22,8	1,5
2		1640	7,2	1,4	0,38	23,6	1,6
3		1620	7,1	1,3	0,37	25,1	1,8
4		1600	6,8	1,15	0,33	26,4	2,13
5		1570	6,4	1,03	0,29	28,2	2,3

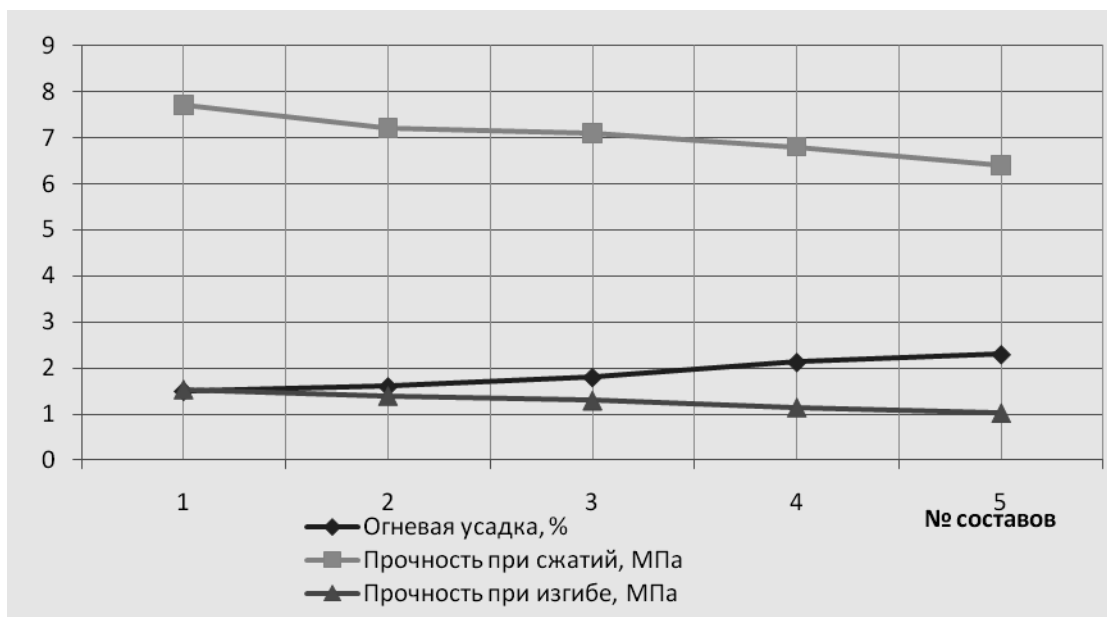


Рисунок 30 – Зависимость прочности при сжатии, при изгибе и огневой усадке от состава керамических композиций при температуре обжига 900⁰С

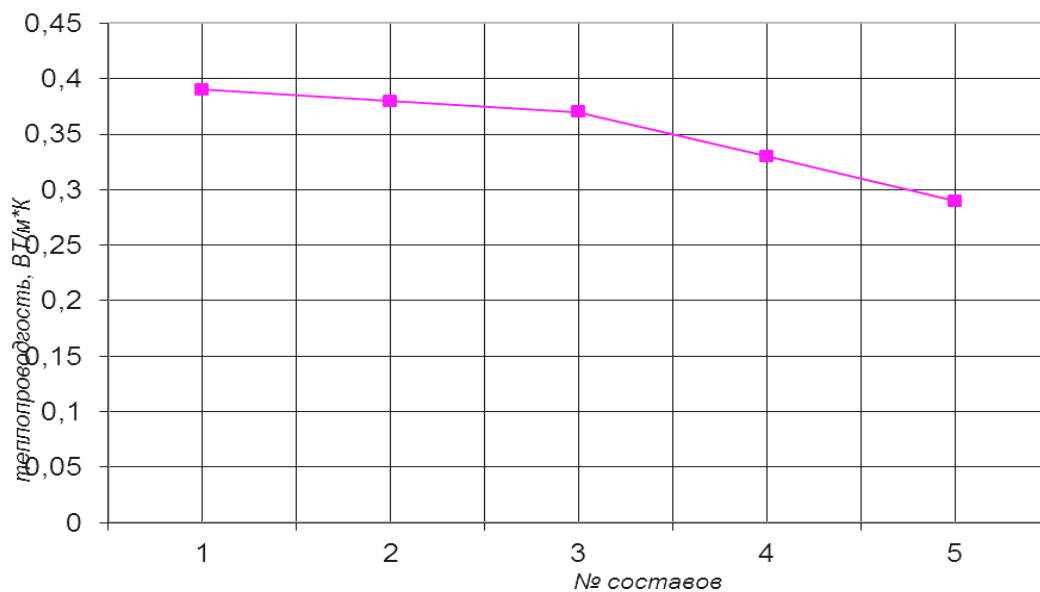


Рисунок 31 – Зависимость теплопроводности от состава керамических композиций при температуре обжига 900⁰С

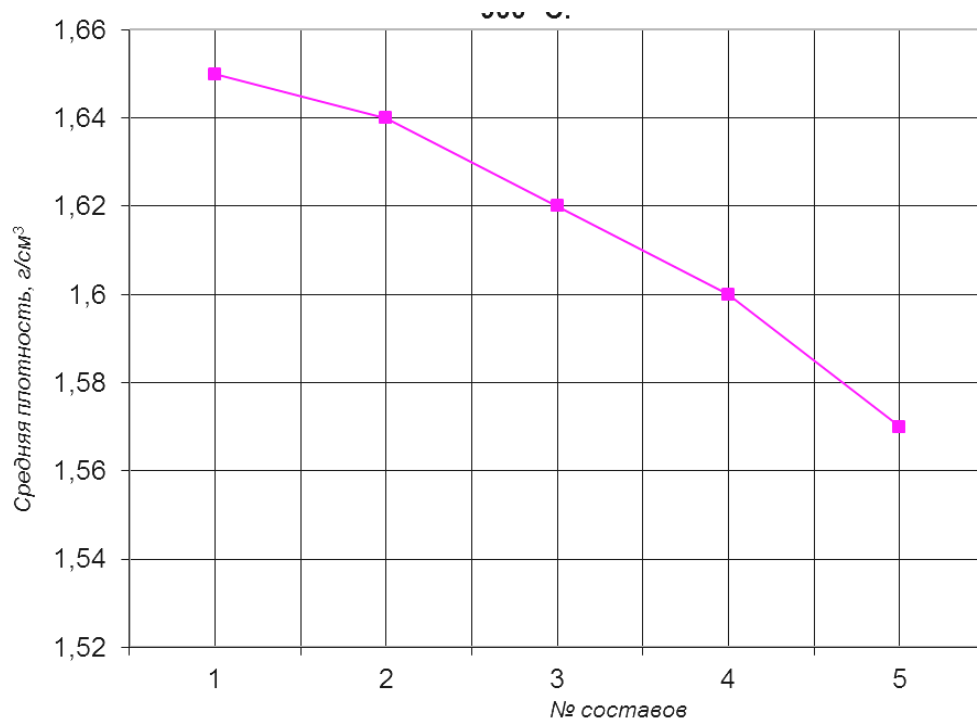


Рисунок 33 – Зависимость средней плотности от состава керамических композиций при температуре обжига 900⁰С

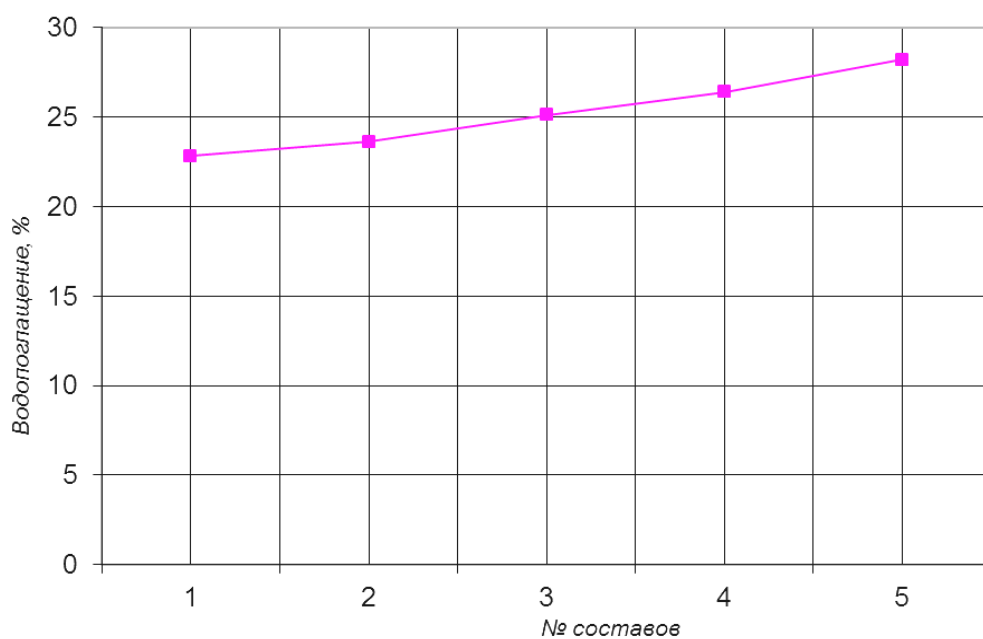


Рисунок 34 – Зависимость водопоглощения от состава керамических композиций при температуре обжига 900⁰С

Таблица 20 - Физико-механические свойства исследуемых образцов при температуре 950 °С

№ составов	Температура обжига, °С	Средняя плотность кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность Вт/м.К	Водопоглощение, %	Огневая усадка, %
1	950	1640	11,7	2,8	0,5	22,8	2,2
2		1635	11,2	2,6	0,43	23,6	2,4
3		1630	11,1	2,4	0,41	24,2	2,6
4		1610	10,8	2,3	0,37	26,4	2,9
5		1570	10,4	2,2	0,3	28,2	3,0

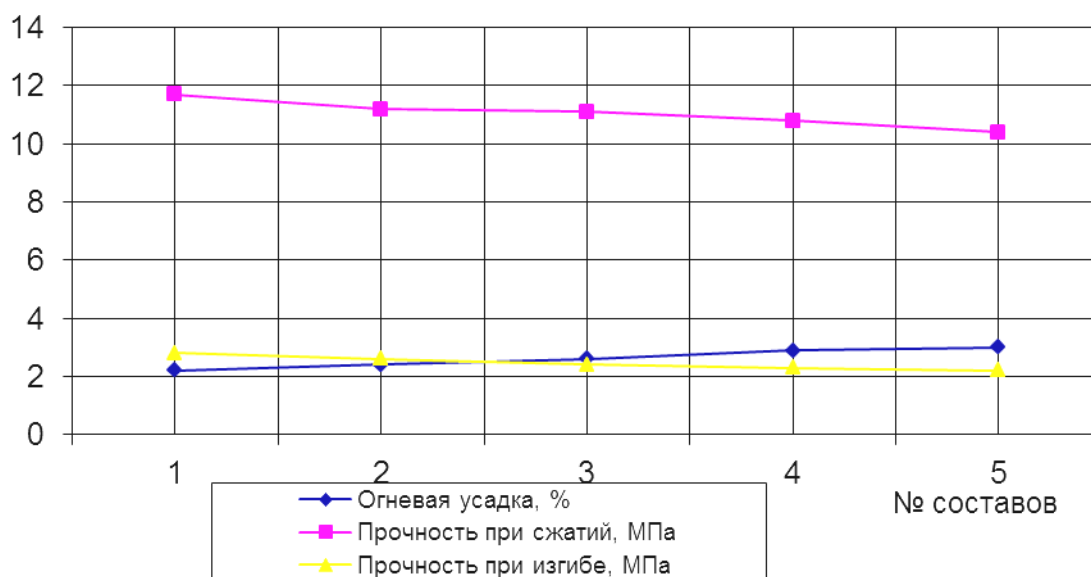


Рисунок 35 – Зависимость прочности при сжатии, при изгибе и огневой усадке от состава керамических композиций при температуре обжига 950°С

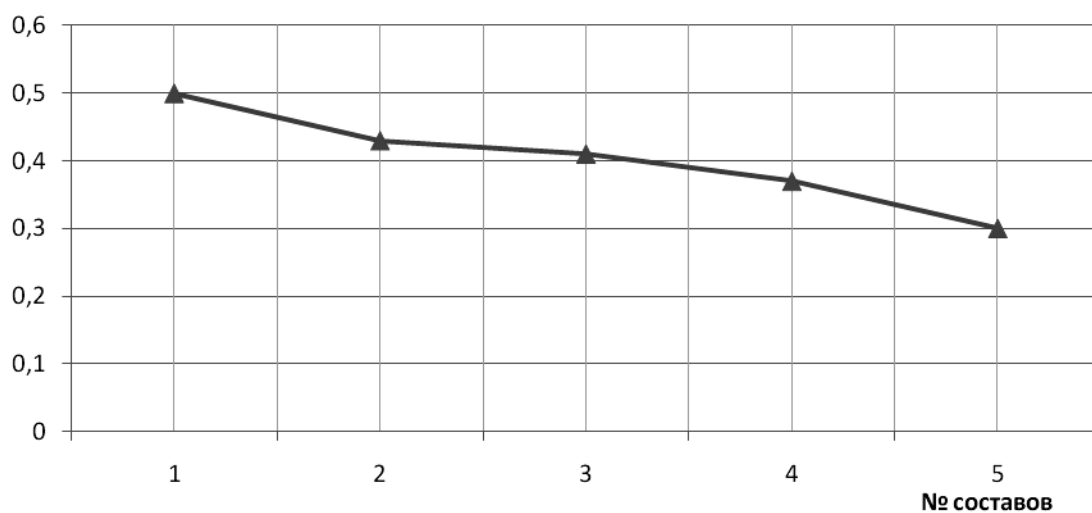


Рисунок 36 – Зависимость теплопроводности от состава керамических композиций при температуре обжига 950⁰С

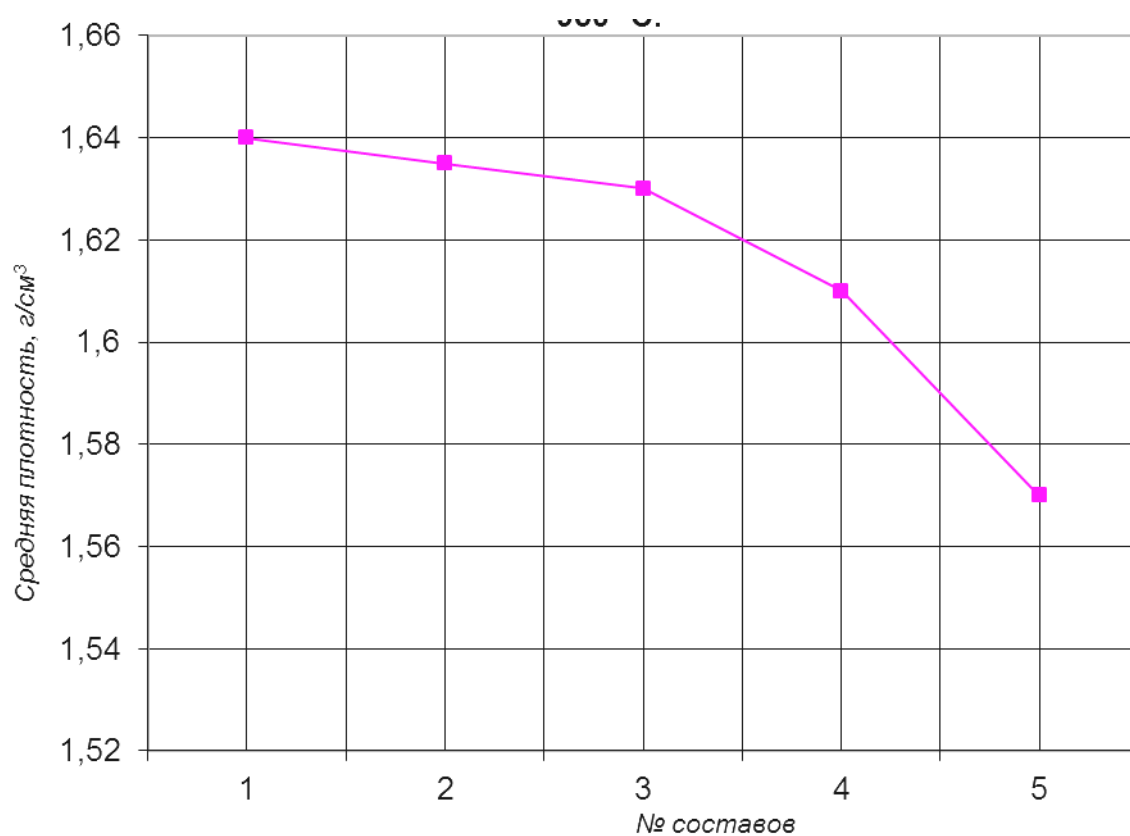


Рисунок 37 – Зависимость средней плотности от состава керамических композиций при температуре обжига 950⁰С

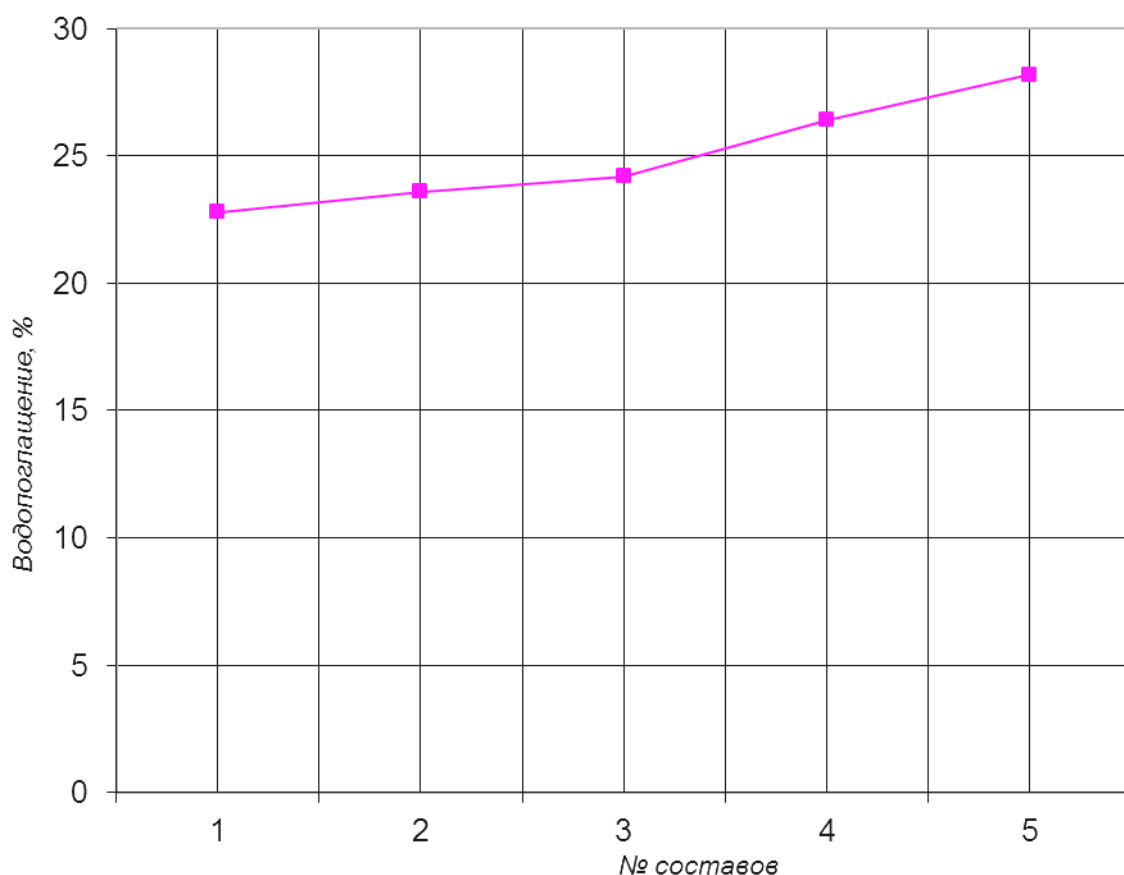


Рисунок 38 – Зависимость водопоглощения от состава керамических композиций при температуре обжига 950⁰С

Огневая усадка увеличивается и находится в пределах 1,5-3,0%. Показатели водопоглощения в рассматриваемом интервале температур обжига составляет 22,8-28,2%. Наблюдается значительные снижения показателей средней плотности и коэффициента теплопроводности термообработанных образцов.

Так при температуре обжига 950⁰С средняя плотность образцов находится в пределах 1570-1640 кг/м³ а коэффициент теплопроводности в интервале 0,3-0,5 Вт/м.К.

Анализ закономерности изменения физико-механических свойств в интервале температур обжига 900-950⁰С в зависимости от состава композиции показали следующую тенденцию зависимости исследуемых свойств:

- с увеличением содержания органоминеральной конгломератной смеси с нефтешламом прочностные показатели при сжатии и изгибе незначительно снижаются;
- с увеличением содержания органоминеральной конгломератной смеси с нефтешламом стабильно снижается показатели средней плотности и коэффициента теплопроводности образцов;
- увеличение содержания органоминеральной конгломератной смеси с нефтешламом способствует к росту показатели водопоглощения и огневой усадки термообработанных образцов.

Анализ закономерности изменения физико-механических свойств в в интервале температур обжига 900-950⁰С позволяет заключить следующее:

- в этом интервале температур наблюдается усиление процессов спекания, способствующие образованию жидкой фазы, что подтверждается значительными повышениями прочностных показателей при сжатии и изгибе.

- параллельно происходит процесс горения органической части нефтешлама, что подтверждается снижениями показателей средней плотности образцов;

- образуется благоприятная пористая структура керамического черепка за счет выгорания нефтешлама, способствующие снижению с средней плотности и коэффициента теплопроводности готового продукта.

Аналогичная картина происходит при подъеме температуры обжига до 1000-1100⁰С (табл 21,22, рис. 39-45).

При этом также наблюдается значительное повышение прочностных показателей при сжатии и изгибе, огневой усадки. При этом также значения показателей водопоглощения, средней плотности и теплопроводности имеет тенденцию к снижению. Следует отметить, что в рассматриваемой интервале температур обжига все изменения показатели физико-механических свойств образцов происходит на более высоком уровне.

Так в интервале температуры обжига 1000-1100⁰С прочностные показатели при сжатии и изгибе образцов находится на уровне 13,1- 15,0МПа и 4,4- 5,1МПа соответственно.

Таблица 21- Физико-механические свойства исследуемых образцов при температуре 1000 °С

№ составов	Температура обжига, °С	Средняя плотность кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность Вт/м.К	Водопоглощение, %	Огневая усадка, %
1	1000	1655	13,01	4,4	0,64	17,8	2,6
2		1650	12,7	3,8	0,56	19,6	3,0
3		1640	12,4	3,1	0,45	20,2	3,8
4		1625	11,8	2,5	0,35	21,4	3,9
5		1610	11,4	2,3	0,21	22,2	3,95

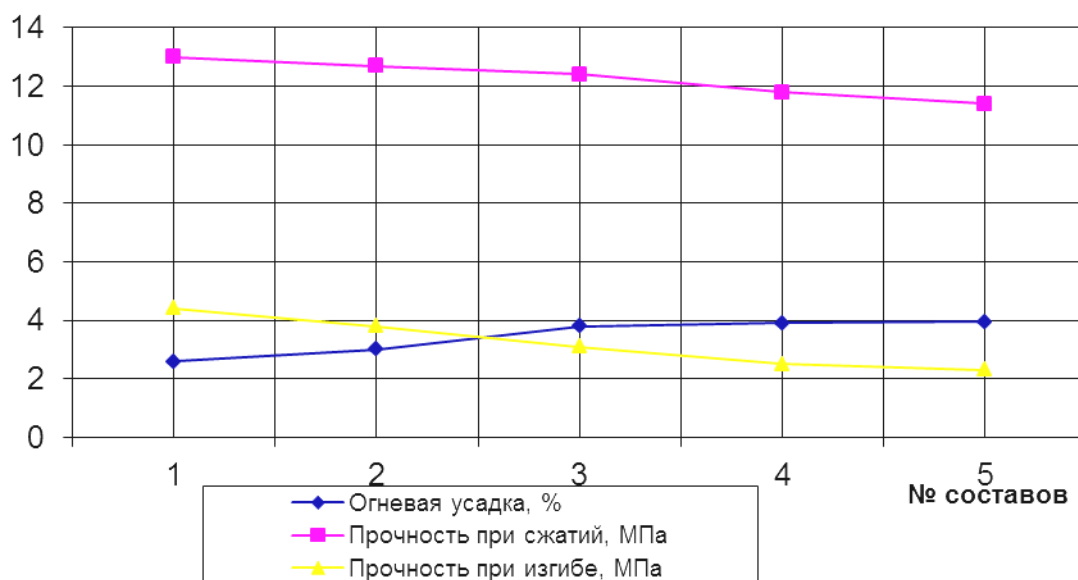


Рисунок 39 – Зависимость прочности при сжатии, при изгибе и огневой усадке от состава керамических композиций при температуре обжига 1000⁰С

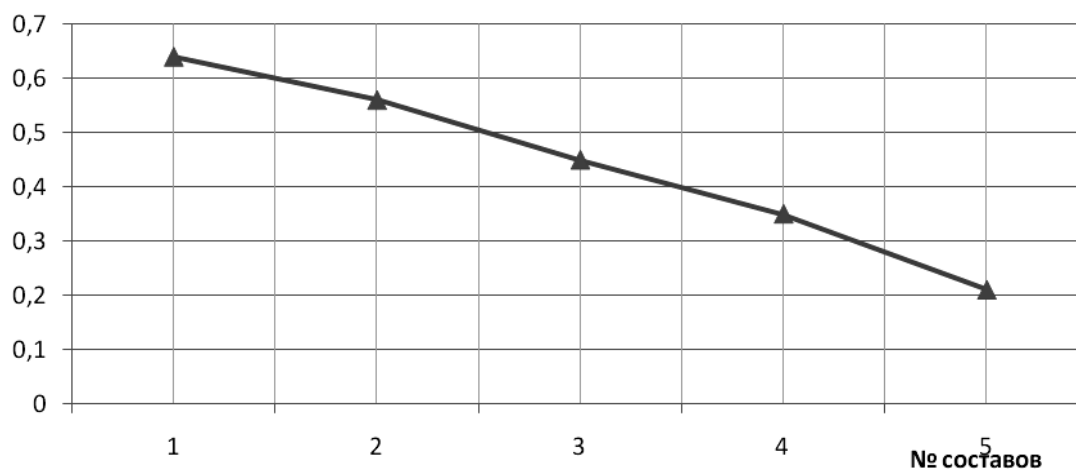


Рисунок 40 – Зависимость теплопроводности от состава керамических композиций при температуре обжига 1000⁰С

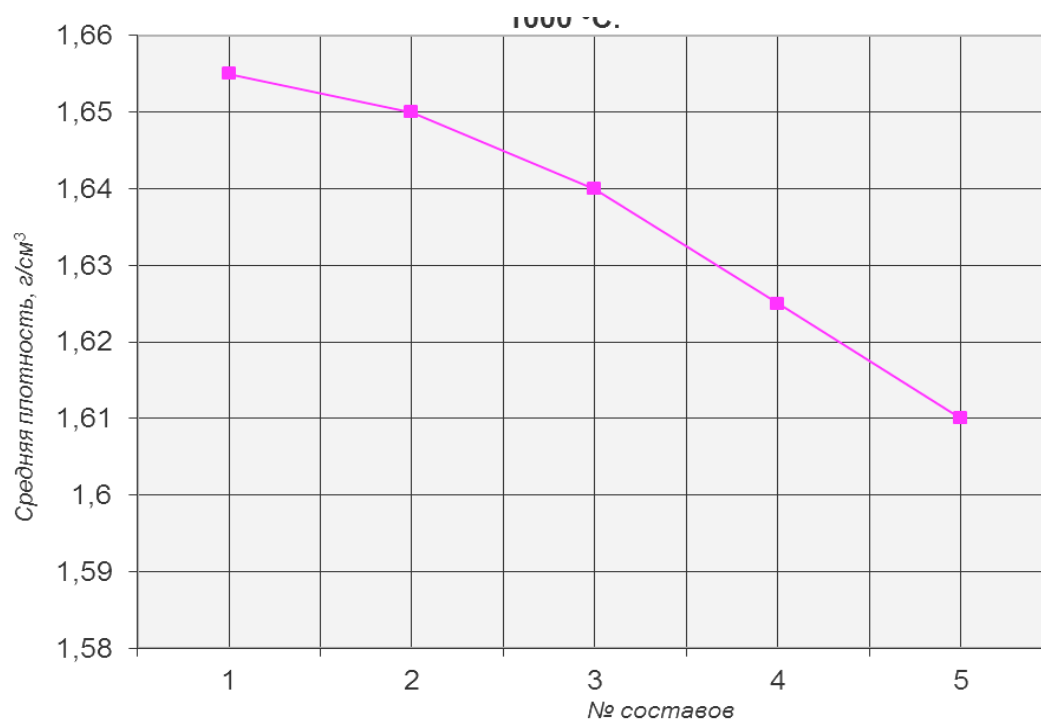


Рисунок 41 – Зависимость средней плотности от состава керамических композиций при температуре обжига 1000⁰С

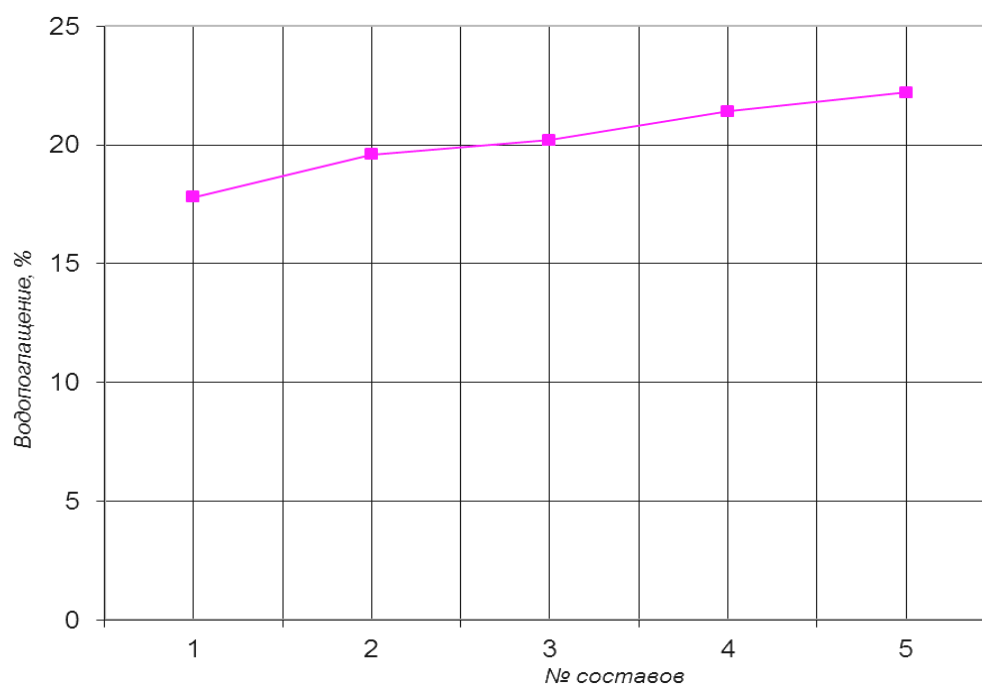


Рисунок 42 – Зависимость водопоглощения от состава керамических композиций при температуре обжига 1000⁰С

Таблица 22 - Физико-механические свойства исследуемых образцов при температуре 1100 °С

№ состава	Температура обжига, °С	Средняя плотность кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность Вт/м.К	Водопоглощение, %	Огневая усадка, %
1	1100	1732	15	5,1	0,52	17,8	3.6
2		1725	14,7	4,2	0,50	18,4	3.8
3		1710	14,2	3,6	0,48	18,7	4.0
4		1680	13,8	3,1	0,46	20,4	4.1
5		1627	12,4	2,9	0,45	24,2	4.6

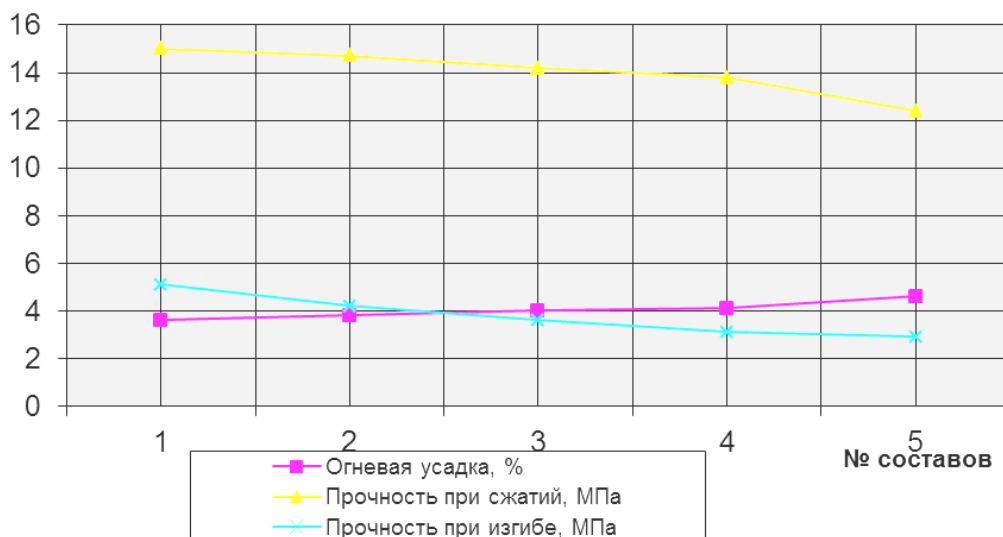


Рисунок 43 – Зависимость прочности при сжатии, при изгибе и огневой усадке от состава керамических композиций при температуре обжига 1100°С

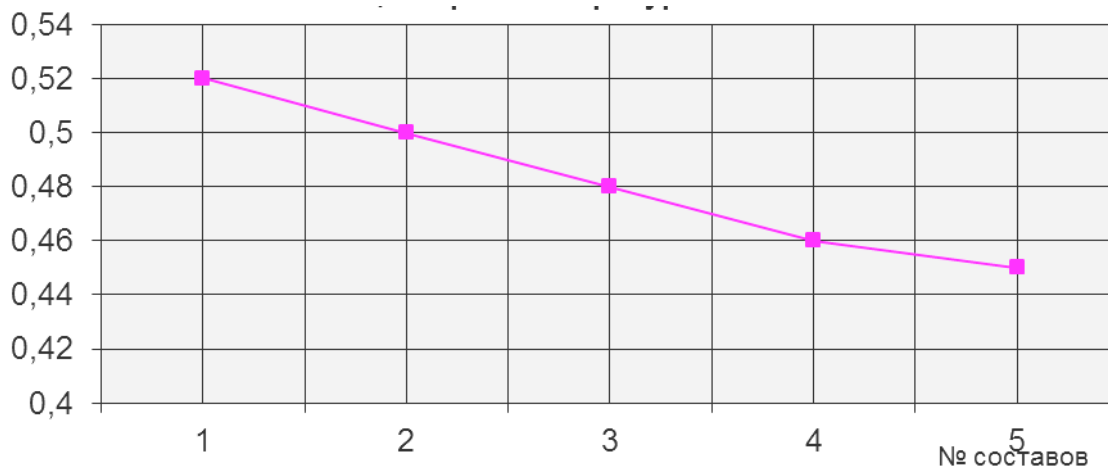


Рисунок 43 – Зависимость теплопроводности от состава керамических композиций при температуре обжига 1100°С

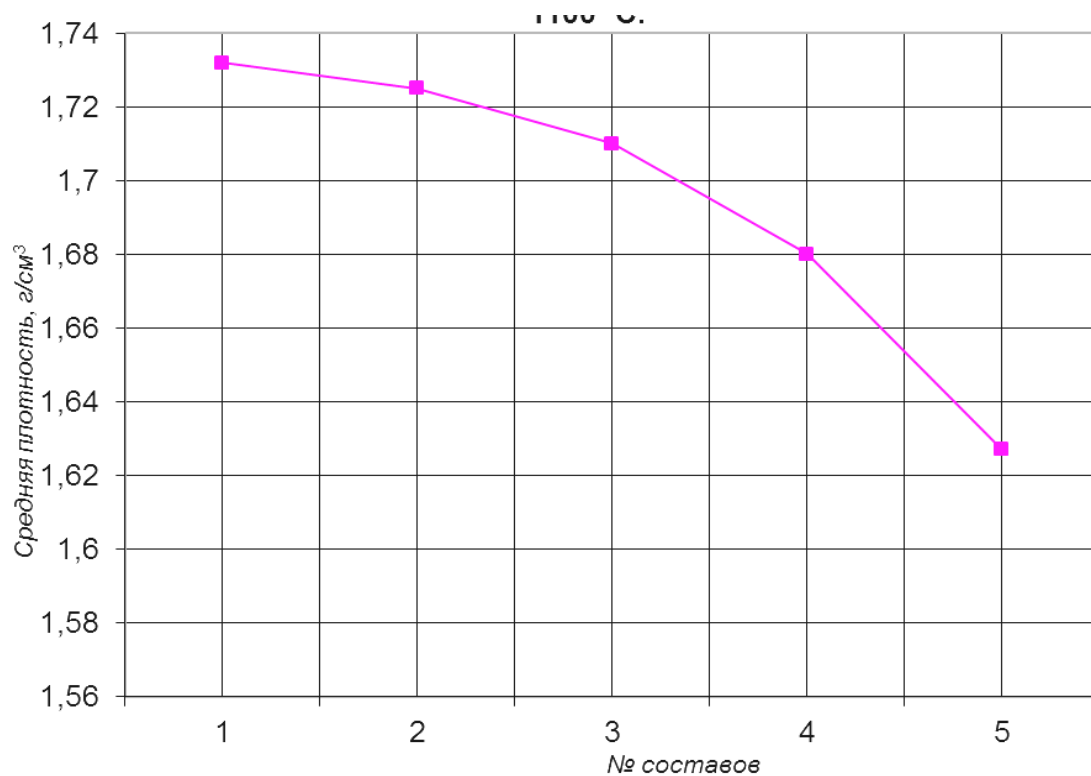


Рисунок 44– Зависимость средней плотности от состава керамических композиций при температуре обжига 1100⁰С

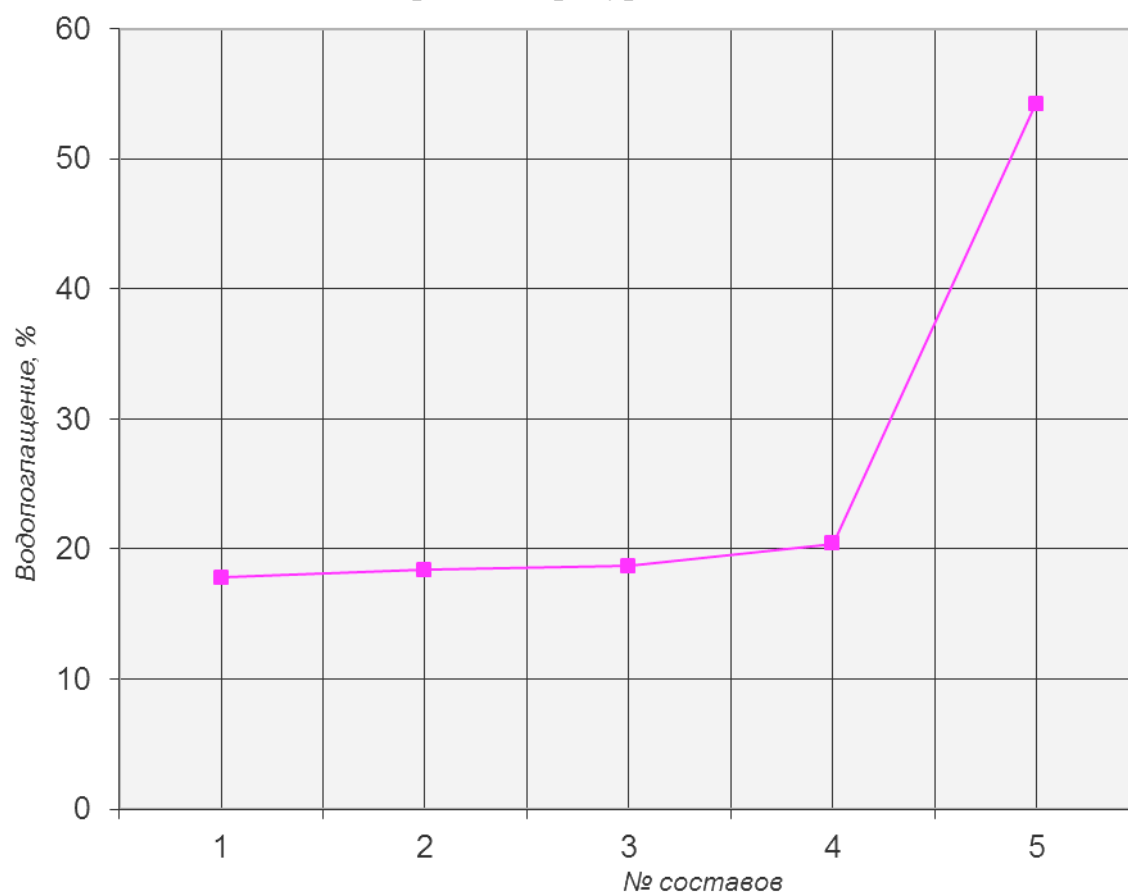


Рисунок 45 – Зависимость водопоглощения от состава керамических композиций при температуре обжига 1100⁰С

Огневая усадка также увеличивается и находится в пределах 3,9-4,6%. Показатели водопоглощения в рассматриваемом интервале температур обжига составляет 22,2-24,2-%. Наблюдается значительные снижения показателей средней плотности и коэффициента теплопроводности термообработанных образцов.

Так при температуре обжига 1100⁰С средняя плотность образцов находится в пределах 1655-1732 кг/м³ а коэффициент теплопроводности в интервале 0,52 -0,64 Вт/м.К.

Глава 3. Анализ качества стеновой керамики и исследование процессов, связанные с фазовыми и химическими превращениями в суглинках при их термической обработке

3.1. Анализ современного состояния технологии в существующих заводах по производству строительного кирпича.

Запасы качественных пластичных глин в Казахстане весьма ограничены, поэтому существующие заводу по производству керамического кирпича ориентированы на местные суглинки, которые имеются почти во всех областях Республики.

Химический состав суглинок некоторых областей приведены в табл.4,5

Как видно из табл. по содержанию Al_2O_3 эти суглинки относятся к кислым (Al_2O_3 до -15%).

В качестве объекта исследования выбрана два крупных кирпичных завода Южного региона Республики - Жамбылский и Кызылординский. Жамбылский кирпичный завод работает на суглинке Михайловского месторождения и проектная мощность составляет 28 млн. штук кирпича в год.

Кызылординский кирпичный завод работает на суглинке Тартогайского месторождения и проектная мощность составляет 20млн. штук кирпича в год.

Кызылординский кирпичный завод работает на суглинке Тартогайского месторождения и проектная мощность составляет 20 млн. штук кирпича в год.

Михайловское место рождение суглинков (Жамбылская обл.) приурочено к современным аллювиальным отложениям. Суглинки залегают в виде платообразной залежи с параметрами 1500*800*2,0 м. Суглинки комковатой и пористой структуры, относятся к грубодисперсному кирпичному сырью, по пластичности к умеренно-малопластичным, коэффициент разрыхления 1,49.

Тартогайское месторождение суглинков (Кызылординская) залегают в виде пластообразной залежи с параметрами 770*220*2,9м. Суглинки желтовато-буровато-серые, комковатые относятся к группе кислых пород с высоким содержанием красящих окислов. Суглинки малопластичные, карбонатные включения в тонкодисперсном состоянии, коэффициент разрыхления 1,55.

Технологическая схема производства керамического кирпича двух заводов представлен на рис. 46

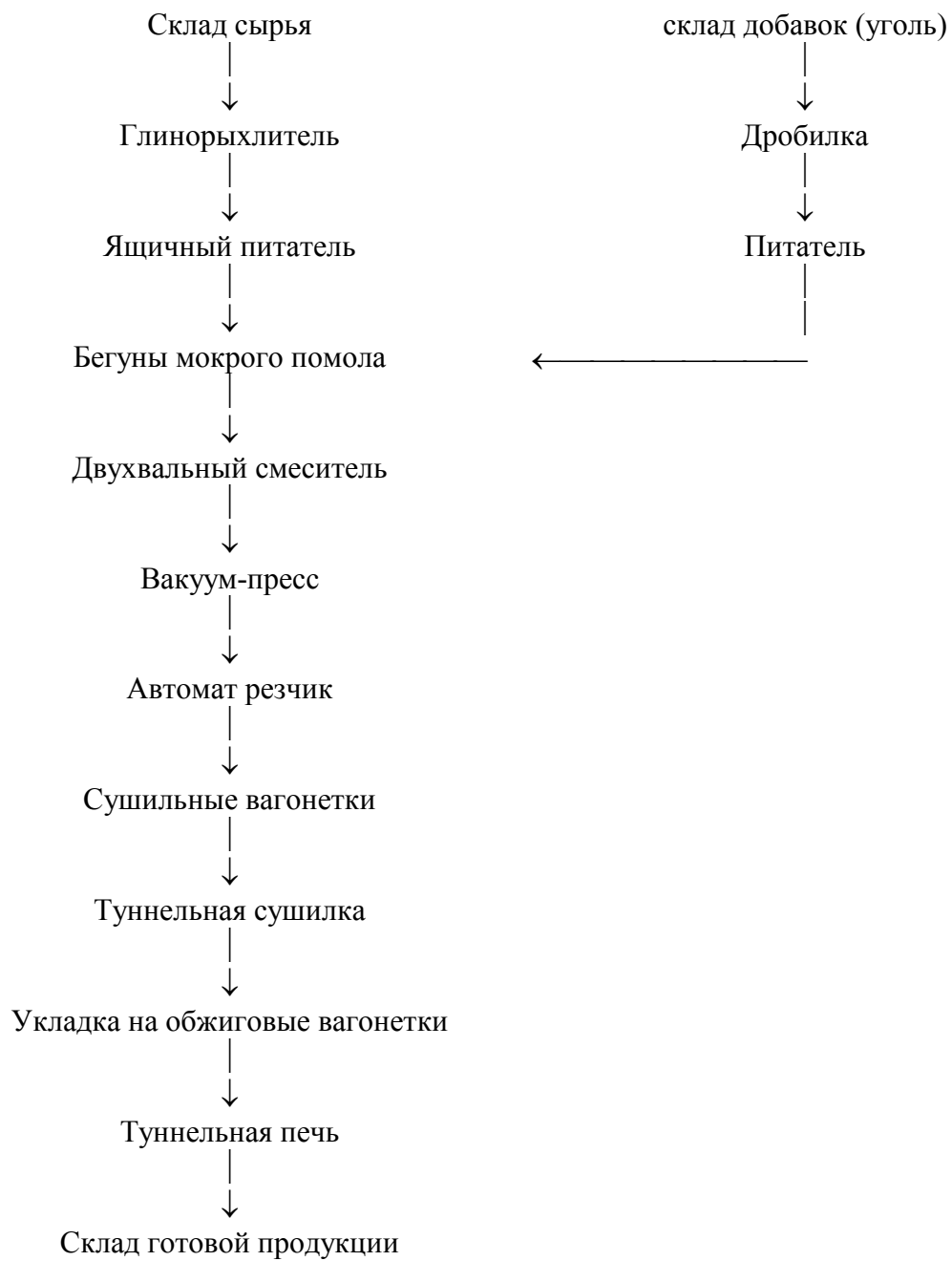


Рис.46 Технологическая схема производства керамического кирпича на Жамбылском и Кызылординском кирпичных заводах.

Согласно технологии этих заводов, суглинок из карьера автотранспортом доставляются в глинохранилище для обеспечения бесперебойного и ритмичного снабжения завода сырьем.

Из глинохранилища суглинок загружается в бункера запаса для подачи в первичное дробление. В качестве первичного дробления и рыхления суглинка на заводах используются винтовые камневыделительные вальцы СМ-416.

Для дополнительного растирания, суглинок после рыхления на камневыделительных вальцах, транспортером подается на бегуны мокрого помола СМ-2,68.

В качестве выгорающей добавки на этих заводах используют молотый уголь. Из склада угля она подается в молотковую дробилку. Молотый уголь через дозатор подается в бегуны мокрого помола где происходит перемешивание и гомогенизация с суглинком. Количества угля добавленного в суглинок составляет 2-3%.

Смесь суглинка с угля транспортером подается в двухвальный смеситель СМ-447А который расположен непосредственно над ленточным прессом. Параллельно в двухвальный смеситель подается вода для регулирования формовочной влажности масс. Керамическая масса формируется ленточным комбинированным вакуум прессом СМ-443А.

Резание отформованного бруса осуществляется автомат резчиком лучкового типа СМ-295.

Затем полуфабрикат укладывается на сушильные полочные вагонетки и направляются на туннельное сушило противоточного типа (рис.47) После сушки кирпичи укладываются на обжиговые вагонетки и подается в туннельную печь для обжига изделий.

На рис 48.... показана отопительно-вентиляционная схема туннельной печи и температурный режим исследуемых кирпичных заводов.

В качестве энергоносителей для обжига сырца в обеих заводах используется уголь, который подается через топочные отверстия, расположенные на своде печи (см. рис.48)

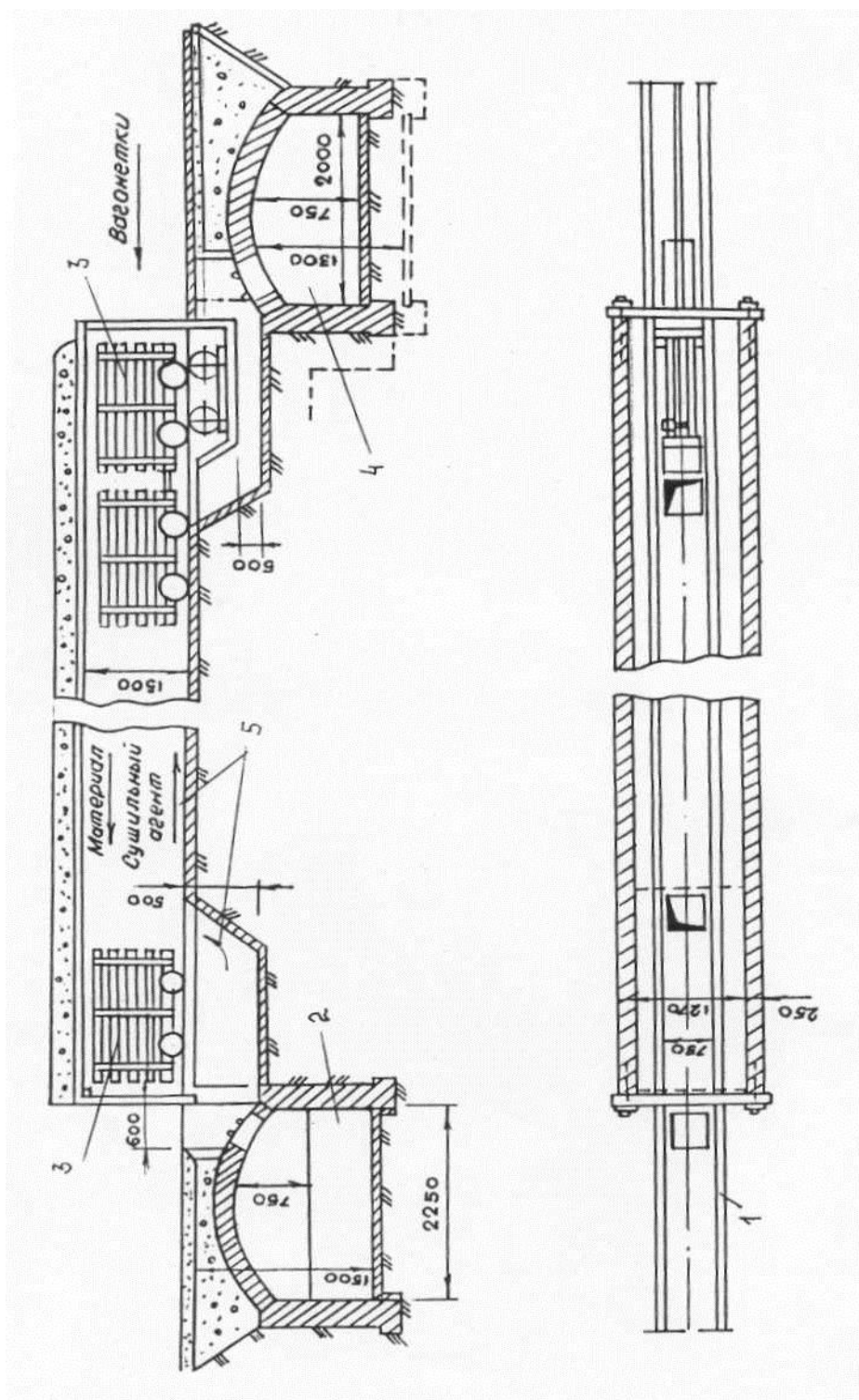


Рис 47 Схема туннельной сушилки Жамбылского и Кызылординского кирпичных заводов

1- Рельсовые пути; 2- канал для подачи теплоносителя; 3- полочные вагонетки; 4- канал для отвода теплоносителя, направление движения теплоносителя

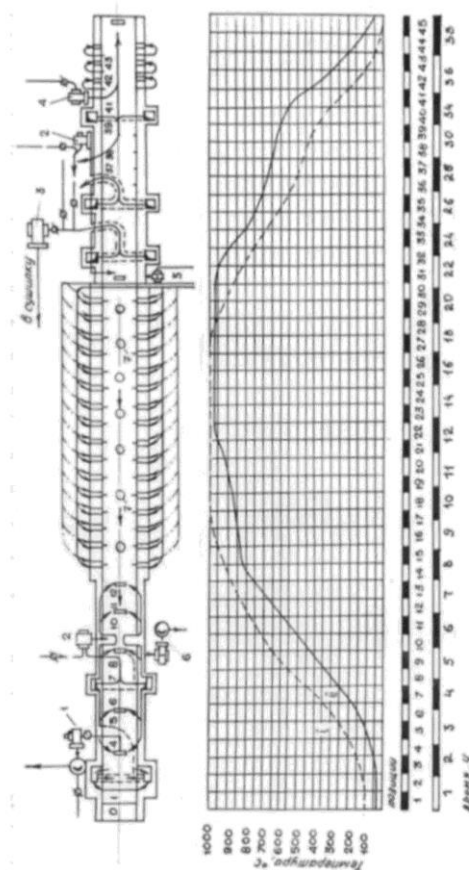


Рис 48 Схема туннельной печи температурный режим Жамбылского и Кызыординского кирпичных заводов

а- отопительно-вентиляционная система; б- кривая обжига; 1- отбора отработанных газов печи; 2- воздушных завес; 3- отбора горячего воздуха из зоны охлаждения печи; 4- подачи воздуха в зону охлаждения; 5,6- соответственно подачи и отбора воздуха из подвагонеточного канала; 7- топочные отверстия

I – температура среды; II – температура материала

3.2. Анализ качества стеновой керамики и исследование процессов, связанные с фазовыми и химическими превращениями в суглинках.

С целью определения качества выпускаемых и выпускаемой продукции кирпичных заводов, в течение года проводились испытания в соответствии ГОСТ 53-80 “Кирпич и камни керамические”. Отбор партии кирпичей для испытания производили с обжиговых вагонеток с разных уровней в количестве 20 шт. По 5 штук с каждого уровня.

Результаты испытаний отобранных кирпичей приведены в таблицах..23,24....

**Таблица 23 Результаты испытаний готовой продукции
Жамбылского кирпичного завода.**

Месяцы	Отклонения линейных размеров, мм			Предел прочности, МПа	
	по длине	по ширине	по высоте	при сжатии	при нагибе
1. Октябрь	+2 -4	+2 -3	+1 -2	7,67	1,4
2. Ноябрь	+3 -5	+3 -4	+2 -3	5,85	1,3
3. Декабрь	+5 -7	+3 -4	+2 -3	6,08	1,2
4. Январь	+3 -4	+3 -4	+2 -3	5,50	1,2
5. Февраль	+2 -3	+2 -3	+1 -2	5,7	1,1
6. Март	+3 -5	+3 -4	+2 -3	6,3	1,4
7. Апрель	+1 -2	+1 -2	+2 -3	4,79	1,7
8. Май	+1 -2	+1 -2	+1 -2	6,56	1,85
9. Июнь	+3 -5	+2 -4	+1 -2	7,13	1,7
10. Август	-3 -4	-2 -3	-1 -2	6,39	1,6
11. Сентябрь	-5 -4	-3 -4	+0,5 -1	7,04	1,1
12. Октябрь	+1 -3	+2 -3	+2 -3	6,41	1,2

**Таблица 24 Результаты испытаний готовой продукции
Кызылординского кирпичного завода.**

N п.п	Месяцы	Отклонения линейных размеров, мм			Предел прочности, МПа	
		по длине	по ширине	по высоте	при сжатии	при изгибе
1	Март	+2 -4	+1 -2	+2 -3	5,21	1,22
2	Апрель	-3 +2	-2 -1	+1 -2	6,44	1,37
3	Май	-4 -3	+1 -2	+1 -3	6,72	1,58
4	Июнь	-3 +1	+3 -4	+2 -4	4,84	1,14
5	Июль	+5 -4	+1 -2	+2 -3	5,63	1,28
6	Август	+2 -3	+2 -3	+2 -3	6,87	1,61
7	Сентябрь	+3 -2	+2 -1	-1 +2	7,41	1,68
8	Октябрь	-4 -3	-2 -3	-2 +3	6,09	1,33
9	Ноябрь	+2 -3	+3 -4	+1 -2	5,93	1,31
10	Декабрь	-3 -1	+3 -4	+2 -3	5,78	1,30
11	Январь	+5 -4	+2 -3	-2 +1	6,12	1,41
12	Февраль	+4 -3	+1 -2	-2 +1	7,38	1,74

По результатам испытаний установлено, что прочностные показатели готовых изделий этих заводов не соответствует даже минимально-допустимым значениям ГОСТ 530-80. Кроме того выпускаемые кирпичи характеризуются большим количеством поверхностных дефектов трещин, сколов, что также не допустимо по требованиям ГОСТа. Отмеченные отклонения от требования ГОСТа ограничивает их область применения. Одновременно следует отметить,

что низкое качество кирпичей приводит к образованию значительного количества боя при погрузке, выгрузке и транспортировке к потребителям. Как показали расчеты иногда брак изделия доходит до 30-40%, что приводит к значительным дополнительным затратам.

Поэтому для выяснения причины низкого качества выпускаемых продукции кирпичных заводов нами были исследованы процессы фазо- и структурообразования исходных суглинков.

Изменения, происходящие в процессе нагрева исследуемых глин показаны на термограмме (рис.49).

На термограммах в интервале температур 110-120⁰С и 540-530⁰С отмечается два эндотермических эффекта связанные с удалением из суглинков низко-температурной и химически связанной воды.

Небольшой экзотермический эффект наблюдаемых при температурах 280-260⁰С вероятно связано с выгоранием органических остатков в суглинке.

При температурах 820-830⁰С на ДТА суглинков отмечается эндотермический эффект, соответствующий разложению карбонатов с выделением углекислоты. Эндотермический эффект у суглинка Тартогайского месторождения несколько глубже, что свидетельствует о большем содержании карбонатов кальция.

С целью изучения минералообразования суглинка по отдельности обжигали при температурах от 500⁰С до 1050⁰С с интервалом 100⁰С.

Термообработанные образцы подвергались петрографическим исследованиям и рентгенофазовому анализу.

Как показали исследования минералогический состав суглинков включает смешаннослойные образование гидрослюд с каолинитом (до 10%)

На рентгенограмме наблюдается рефлекс этих минералов.

Из кристаллических фаз в суглинках содержатся кварц $d/n=4,23; 3,34; 1,974; 1,813; 1,538 \cdot 10^{-10}$ м, полевой шпат $d/n=3,18; 2,286 \cdot 10^{-10}$ м, кальцит $d/n=3,02; 2,018; 1,912 \cdot 10^n$ и гематит $d/n=1,839; 1,686; 1,590 \cdot 10^{-10}$ м.

В образцах из суглинков обожженных при температурах 550⁰С и 650⁰С, под микроскопом в иммерсионных препаратах видимых изменений не наблюдается. Об этом свидетельствует и рентгенограмма.

При температуре обжига 750⁰С происходит частичная аморфизация глинистых частиц.

Показатели преломления аморфизованных алюмосиликатных частиц колеблется от 1,53 до 1,54.

Кальцит частично подвержено диссоциации и представлен трещиноватыми зернами. На поверхности отдельных листочков гидрослюд наблюдаются трещины и видны тонкодисперсные бурые анизотропные частицы гематита, встречаются единичные обломки стекла с показателями преломления $N=1,500-1,520/$

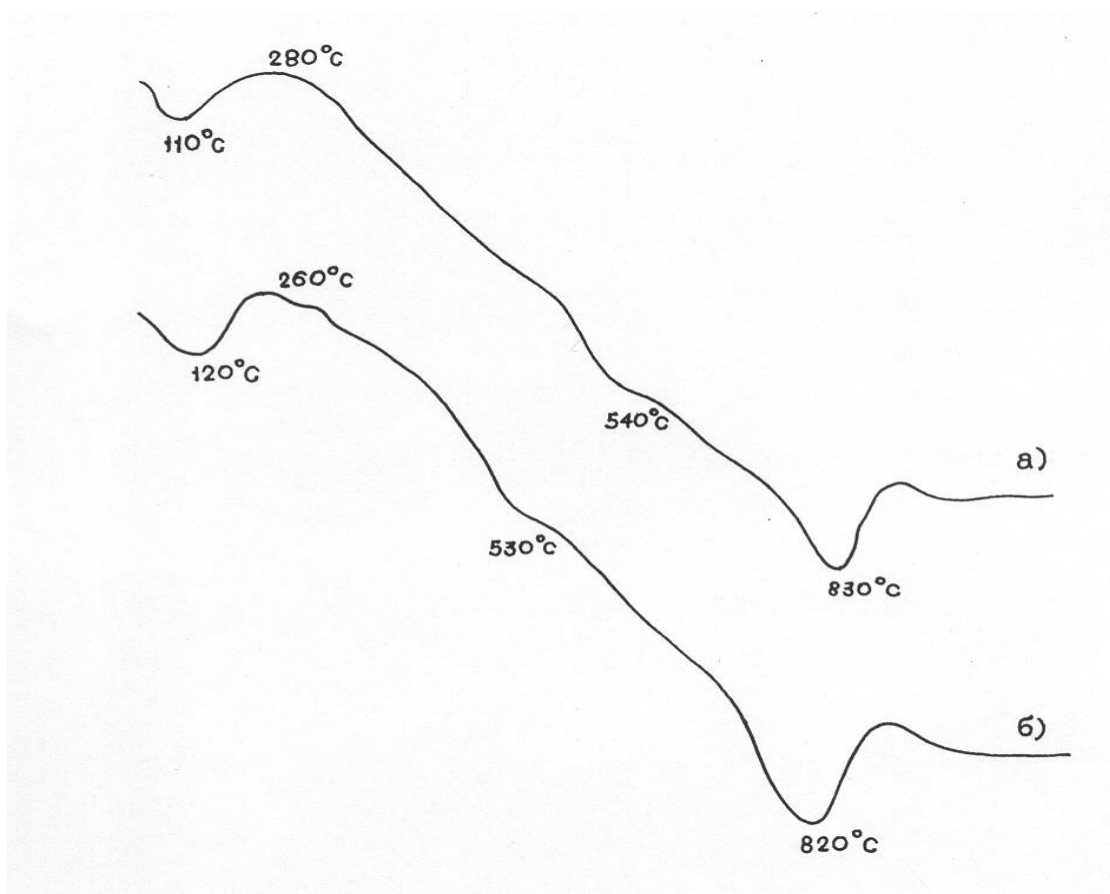


Рис. 49 Термограммы суглинков

а - Жамбылского месторождения (с. Михайловка);

б - Кызылординского месторождения (ст.Тартогай).

При температуре обжига 850°C произошла полная диссоциация зерен кальцита. Об этом свидетельствует значительный эндотермический эффект, наблюдаемый на ДТА. У Михайловского суглинка это соответствует температуре 830°C и у Тартогайского 820°C .

Листочки слюд подвержены больше трещиноватости, а количество аморфизованных амоносиликатных частичек увеличилось и составляет около 3-4%.

Показатель преломления их колеблется от 1,520 до 1,530.

Наблюдается наличие бесцветного изотропного стекла с показателями преломления $N=1,500-1,520$

При температуре обжига 950°C , зерна полевого шпата подвержены частичной трещиноватости и наблюдается изменения отдельных зерен кварца. Несколько увеличилось количества аморфизованных частиц связанные бесцветными частичками изотропного стекла ($N=1,500-1,520$). Количество их составляет около 3%. Наблюдается также наличие алюминатов кальция, и бурые анизотропные частички гематита. Очевидно при этой температуре происходит процессы спекания с появлением жидкой фазы, о чем свидетельствует данные петрографических исследований и микрофотографии структуры обожженных образцов.

Кроме того в термообработанных образцах при 950⁰С небольшом количестве присутствует модификация оксида кремния - кристаболит и тридимит. На рентгенограммах фиксируется их рефлексy $d/n=2,46; 1,81; 1,54 \cdot 10^{-10}$ м.

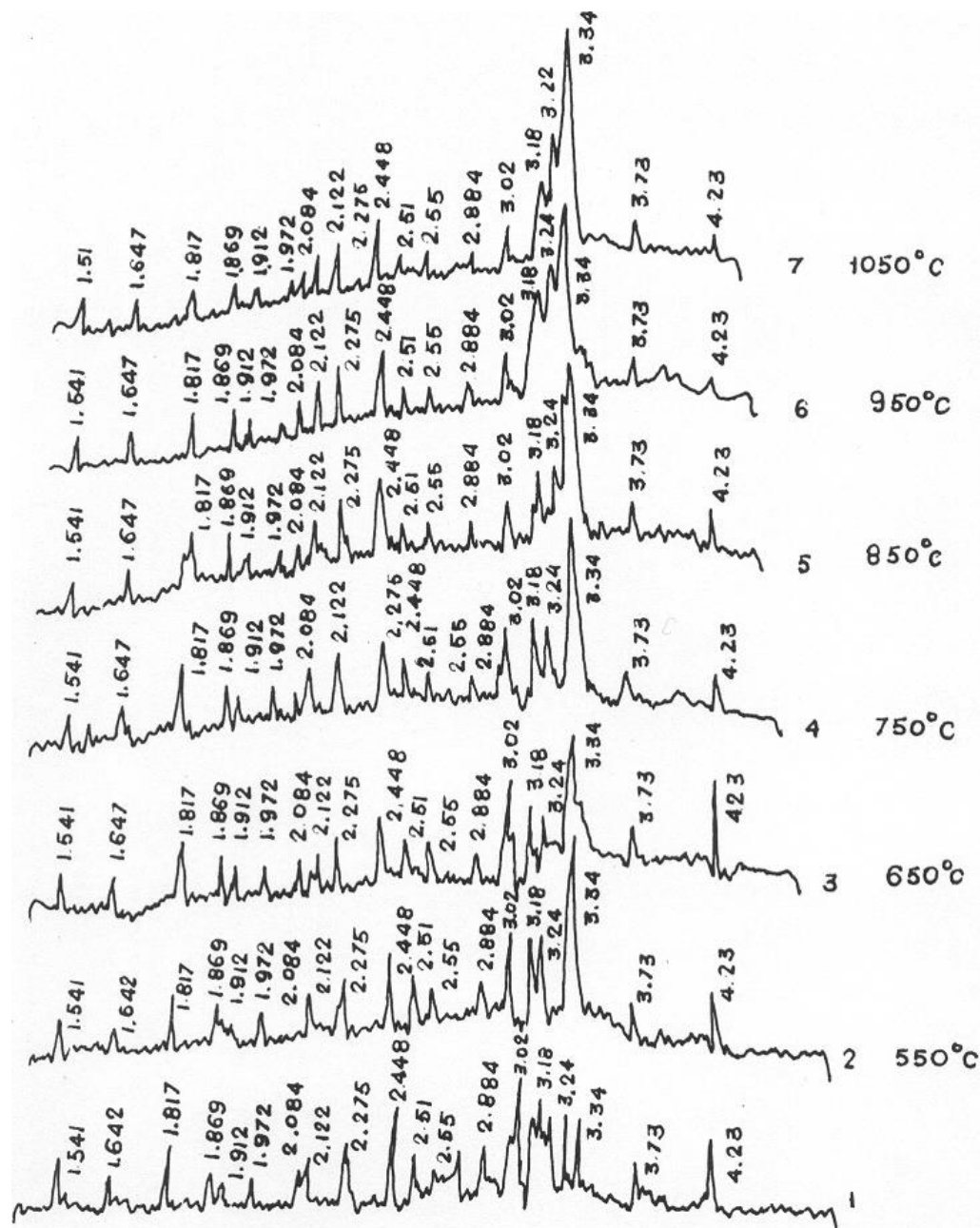


Рис. 50 Рентгенограммы термообработанных образцов из суглинка Кызылординского месторождения.
1 - исходный суглинок, 2 - 550°C, 3 - 650°C, 4 - 750°C, 5 - 850°C, 6 - 950°C, 7 - 1050°C.

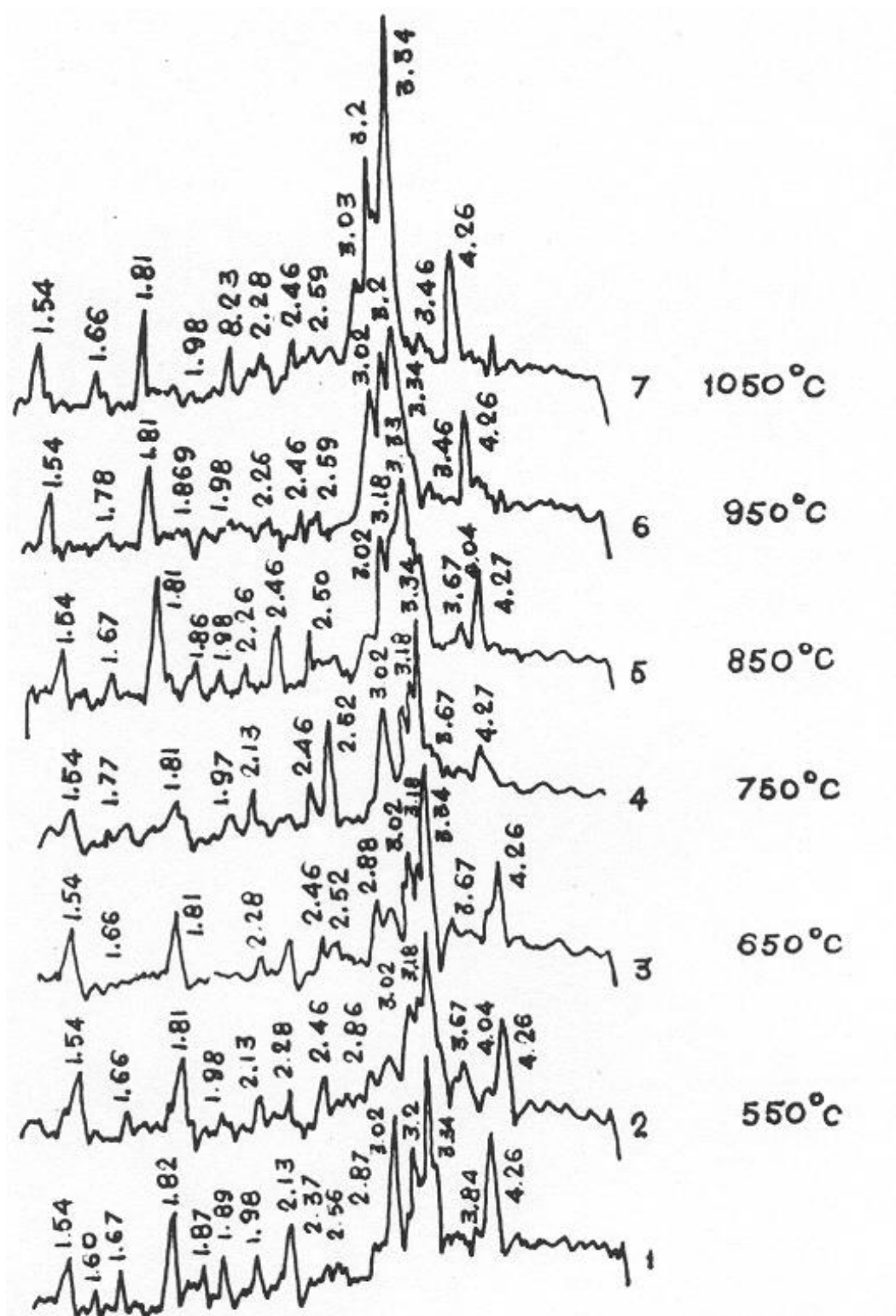
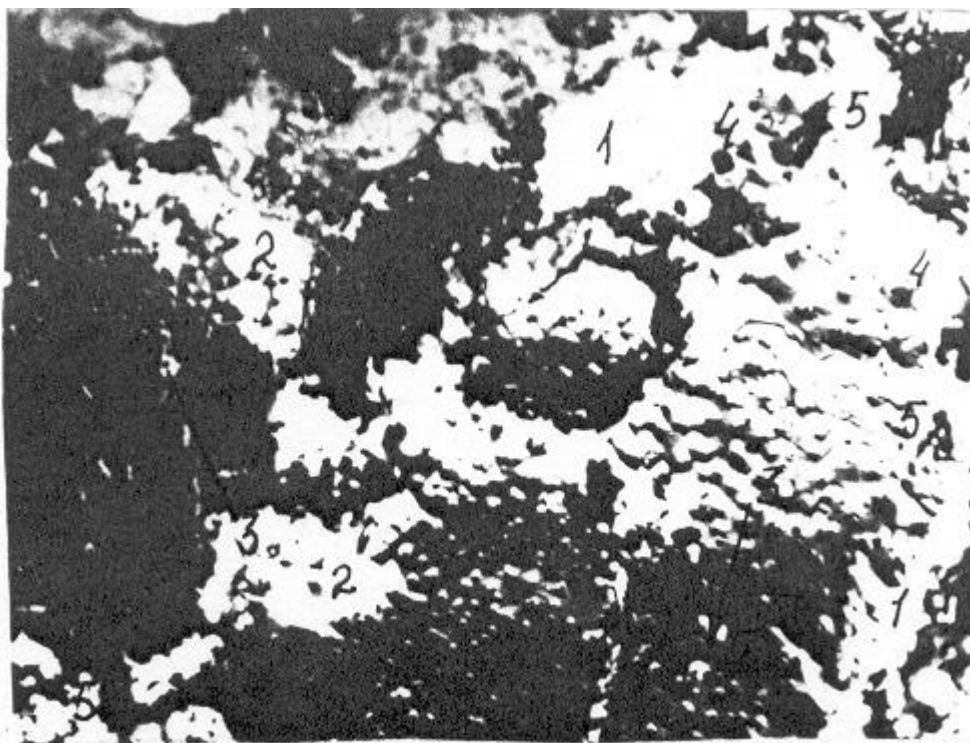


Рис.51 Рентгенограммы термообработанных образцов из суглинка Жамбылского месторождения.
 1 - исходный суглинок, 2 - 550°C, 3 - 650°C, 4 - 750°C, 5 - 850°C, 6 - 950°C, 7 - 1050°C.

а)



б)

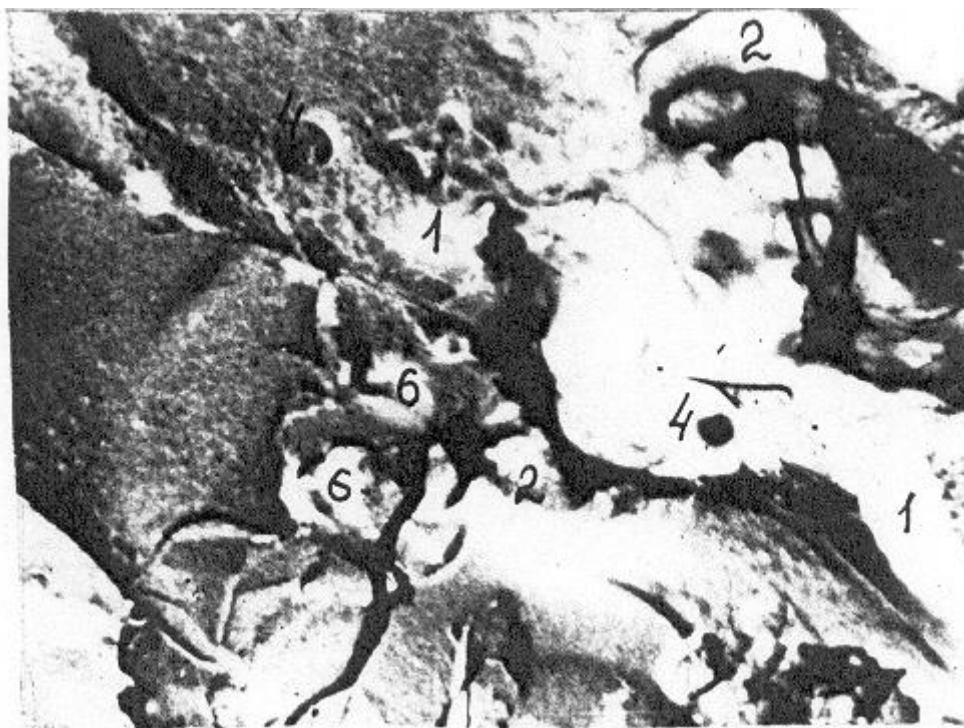
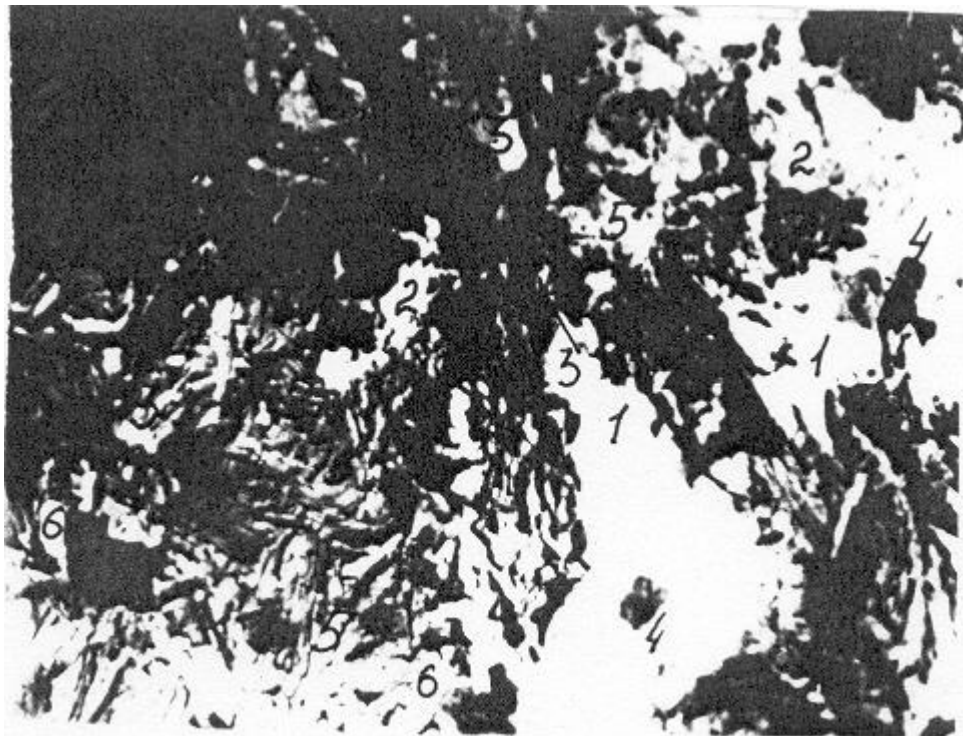


Рис.52 Микрофотографии термообработанных образцов из суглинка Кызылординского месторождения. а - 850°C, б - 1050°C.
1 - кварц, 2 - полево шпат, 3 - карбонат тонкодисперсный, 4 - шарики стекла, 5 - оксиды и гидроксиды железа, 6 - тридимит и кристоболит.

а)



б)

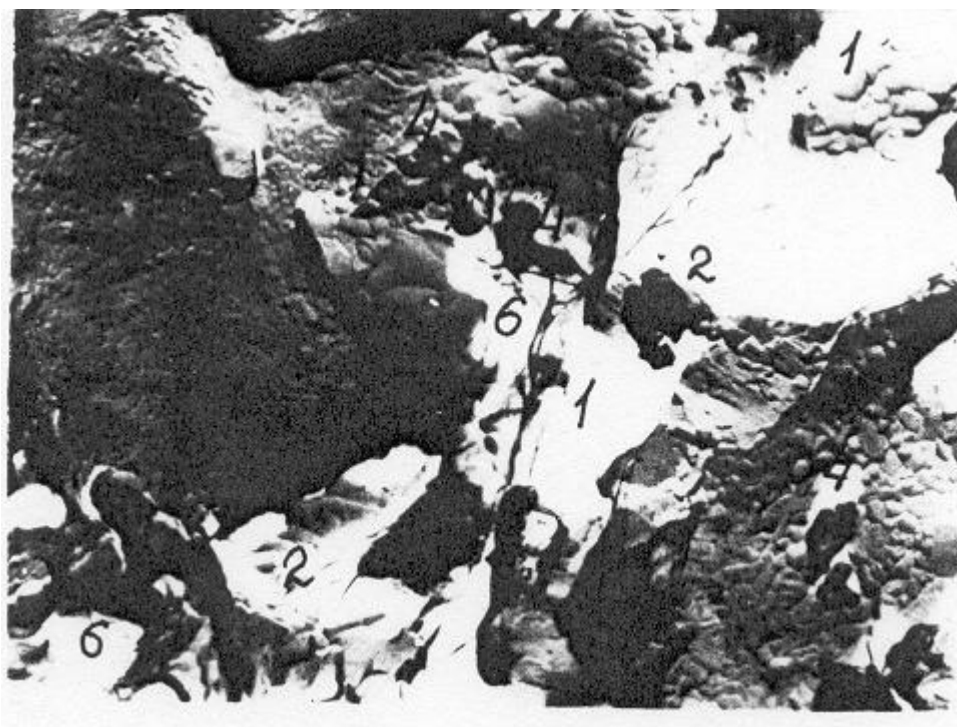


Рис. 53 Микрофотографии термообработанных образцов из суглинка Жамбылского месторождения. а - 950°C, б - 1050°C.
1 - кварц, 2 - полево шпат, 3 - карбонат тонкодисперсный, 4 - шарики стекла, 5 оксиды и гидроксиды железа, 6 - тридимит и кристоболит.

В образцах термообработанных при 1050⁰С количества аморфизованных амоносиликатных частиц возросло до 7-8% (N=1,520-1,540)

Параллельного наблюдается увеличение содержания изотропного бесцветного стекла с показателями преломления N=1,500-1,520, до 5-7%.

Зерна полевого шпата сильно трещиноватые, а зерна кварца частично изменены.

Встречаются единичные анизотропные кристаллы тридимита (N=1,470) и изотропные кристаллы кристоболита.

Под микроскопом в незначительном количестве наблюдается бесцветные тонкодисперсные анизотропные кристаллы муллита. На рентгенограмме имеются слабые рефлексы $d/n=2,18; 1,98; 1,60 \cdot 10^{-10}$ м.

Таким образом, петрографическим и рентгенофазовым исследованием установлены процессы структурообразования в интервале температур 550-1050⁰С

Выводы по главе 3

1. Исследование существующих технологии по производству стеновой керамики, показали, что выпуск изделий сопровождается большой продолжительностью сушки, высокой температурой обжига, и не отвечает требованиям интенсификации энерго- и ресурсосбережения.

По результатам исследования физико-механических свойств стеновой керамики выпускаемых заводами установлено, что изделия производится с отклонениями от требования ГОСТ 530-80 “Кирпич и камни керамические”. Низкое качество изделия приводит к образованию боя до 30-40% при погрузке, выгрузке и транспортировке к потребителям.

2. С целью выяснения причины низкого качества выпускаемых продукции исследованы и установлены следующие процессы структурообразования:

а) в начале термообработки до 750⁰С происходит удаление свободной и химически связанной воды, а также выгорание органических примесей. Минералогический состав суглинка особых изменений не претерпевает.

б) сложные физико-химические процессы, связанные с изменениями их составляющих происходит при температуре термообработки 750⁰С и является началом твердофазового спекания.

в) в интервале температур 850-950⁰С наблюдается повышение степени аморфизации глинистых веществ. Кварц, полевые шпаты, слюды и другие минералы претерпевает ряд изменений, а процесс спекания происходит с участием жидкой фазы.

г) процесс муллитообразования, определяющих прочность и стойкость керамическим изделиям в температурном режиме обжига заводов (до 1000⁰С) не обнаружена, его образование в незначительном количестве наблюдается выше температуры обжига 1050⁰С.

Глава 4. Исследования процессов спекания гранулированных фосфорных шлаков

4.1. Анализ изученности процессов спекания и структурообразования гранулированных фосфорных шлаков

Одной из основных задач настоящей работы являлось разработка керамических масс и создание ресурсо- и энергосберегающей технологии строительного кирпича с использованием гранулированных фосфорных шлаков, глинистых компонентов и отходов других производств.

Практика производства строительной керамики свидетельствует о том, что физико-механические свойства готового продукта в основном зависят от свойств составляющих его компонентов.

Поэтому для решения поставленной задачи учтены наиболее важные характеристики всех составляющих компонентов масс, необходимых при проведении и обобщении комплекса технологических и физико-химических исследований.

Фосфорные шлаки представляют собой сложные поликомпонентные составы, в основе которых лежит система $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ [6].

По химическому составу фосфорные шлаки схожи с доменными, но отличаются от них низкими содержанием полуторных окислов, окиси магния, наличием фосфорного ангидрида и фтора [213, 214].

Г.И.Тиссен и Ф.Х.Цимнерманис [215] на основании обработки заводских анализов методом частотных кривых показали, что содержание основных компонентов в составе шлака колеблется в узких пределах, за исключением фосфорного ангидрида. Среднегодовые колебания P_2O_5 составляют 0,63-3,40%.

Минералогические исследования фосфорных шлаков впервые проведены В.В.Лапиным [216]. Установлено, что шлак в основном состоит из псевдоволластонита - высокотемпературного модификации метасиликата кальция и незначительного количества трикальцийфосфата, который присутствует в виде бесформенных образований между зернами псевдоволластонита.

По данным минералогических исследований Л.А.Владимировой [217] основной кристаллической фазой плотных шлаков служит псевдоволластонит (α - CaO*SiO_2), кристаллизующийся в виде тонких вытянутых призм или крестообразных агрегатов с большим двупреломлением. Второй кристаллической фазой является мелилит $2\text{CaO*Al}_2\text{O}_3\text{*SiO}_2\text{-2CaO*MgO2SiO}_2$ от чистого геленита до акерманита. После кристаллизации псевдоволластонита и мелилита в шлаках в качестве третьей кристаллической фазы могут присутствовать по данным В.В.Лапина трикальцийфосфат (α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и флюорит (CaF_2) [217,218]. Ф.П. Башева витлокит (NaF) и флюорит, А.Е.Шейкина и С.А.Слободичиковой силикокарнотит $5\text{CaO*P}_2\text{O}_5\text{*SiO}_2$ и флюорит, Л.А.Владимировой [219] силикокарнотит и куспидин. Кроме указанных мине-

ралов в шлаках в незначительном количестве присутствуют сульфиды железа (FeS) и кальция (CaS).

Наиболее подробные исследования фазовых превращений в фосфорных шлаках проведены С.Т.Сулейменовым и др. [6]. Установлено, что при нагревании плотных закристаллизованных шлаков фазовые превращения определяются их особенностью и содержанием малых составляющих P_2O_5 и F. Наиболее чувствительны к термической обработке акерманит и остаточное стекло. При нагревании до $800^{\circ}C$ глубокие изменения испытывают крупные бесформенные акерманитовые зерна.

В шлаке с малым содержанием P_2O_5 менее 1% кристаллизуется куспидин и область существования ограничена температурами $700-1000^{\circ}C$. В шлаке с более высоким содержанием P_2O_5 куспидин не образуется, в остаточном стекле кристаллизуется низкотемпературный волластонит.

Область температур $1100-1150^{\circ}C$ характеризуется неустойчивым состоянием как для α , так и для β - волластонита. α - волластонит остается неизменным во всей массе вплоть до температуры $1000^{\circ}C$.

Низкотемпературная форма при $1100^{\circ}C$ достигает своего максимального содержания и в интервале $1100-1150^{\circ}C$ исчезает. Образец термообработанной при температуре $1200^{\circ}C$ состоит из идиоморфных зерен α - волластонита и не одного стекла с показателями преломления от 1,632 до 1,603. При температуре $1350^{\circ}C$ происходит расплавление шлака и его гомогенизация.

При нагревании гранулированных фосфорных шлаков первичная кристаллизация протекает из преобладающей в них стеклофазы (65-95%).

Кристаллическая фаза гранулированного шлака как и в плотном в основном представлена псевдоволластонитом (α - $CaO \cdot SiO_2$) с показателями преломления $N_g=1,652 \pm 0,0015$; $N_g - N_p = 0,044$. Одновременно в подчиненном ему количестве присутствует ранкинит ($CaO \cdot 2SiO_2$) или мелилит $Ca_2(Al, MgSi)$ зерна кальцита и фосфорсодержащие минералы типа фторопатита $Ca_5(PO_4)_3F$ или силикокарнотита - ($5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$). [213]

Термическая обработка до $700^{\circ}C$ не вызывает существенных изменений в фазовом составе шлака. При температуре $800^{\circ}C$ одновременно появляется высокотемпературный волластонит в виде четких призм с показателями преломления: $N_g=1,652 \pm 0,001$; $N_p=1,612 \pm 0,002$ и куспидин, образующие дендритные ростки в стекле. В интервале $800-900^{\circ}C$ параллельно с псевдоволластонитом из стекла начинают выделяться низкотемпературный волластонит и акерманит. На термообработанных образцах при 1000 и $1100^{\circ}C$ низкотемпературный волластонит практически сохраняется без изменения, а куспидин исчезает.

Максимальное содержание волластонита достигается при $1100^{\circ}C$ и сохраняется до момента расплавления. Акерманит существует в области температур $900-1250^{\circ}C$. Полное расплавление гранулированного шлака наступает при $1300^{\circ}C$.

Фазовые превращения фосфорных шлаков при нагреве сопровождаются изменениями вязкостных характеристик, которые дают дополнительные све-

дения для ряда процессов шлакопереработки (спекания, термической обработки, прессования и др.) [214].

В интервале температур 700-800⁰С происходит высоковязкое течение шлакового стекла. После достижения минимального значения ($7 \cdot 10^8$ и $2 \cdot 10^9$ пуаз), оно начинается расти с увеличением температуры. Эффекты повышения вязкости обусловлен кристаллизацией шлакового стекла.

В интервале температур 1020-1220⁰С вязкость интенсивно понижает с $4,7 \cdot 10^{11}$ до $3 \cdot 10^7$ пауза, обусловленная появлением жидкой фазы. К аномальным вязкостным характеристикам приводят также модификационные превращения β - волластонита в α - форму, происходящие в интервале температур 1140-1180⁰С Л.А. Владимировой и М.Б. Эпельбаумом исследованы процессы кристаллизации и спекания гранулированных фосфорных шлаков [220]. На основании дифференциально-термического анализа установлено, что незначительный эндоэффект при 720-740⁰С соответствует размягчению стекла, а экзоэффект при 900-925⁰С - началу кристаллизации ведущей фазы фосфорного шлака.

Эксперименты по изучению процессов спекания авторы производили на шлаках, измельченных в лабораторной мельнице до прохождения через сито 0,14. В качестве критерия степени спекания выбрали объемный вес и прочность на сжатие образцов цилиндров ($\alpha=36$ мм, $h=50$ мм.)

В процессе нагревания образцов до 1200⁰С с интервалом 50⁰С, получены зависимости свойств от температуры, времени выдержки и внешней среды. В интервале температур 800-950⁰С прочность и объемный вес увеличивается по мере повышения температуры и времени выдержки. При температуре 1000⁰С и 1100⁰С прочность при прочих равных условиях снижается. Первое падение прочности, по мнению авторов, связано с перестройкой структуры при кристаллизации стекла, второе объясняется совокупностью ряда процессов. В условиях повышенной температуры появляется жидкая фаза и уменьшается кажущаяся вязкость композиции. При 1150⁰С снижается количество куспидина, связанное с улетучиванием фтора. Следовательно, с уменьшением вязкости при наличии жидкой фазы создаются условия поризации образцов. В результате объемный вес снижается и соответственно снижается его прочность.

4.2. Исследование процессов спекания гранулированных фосфорных шлаков различной дисперсности

Комплексному исследованию фосфорных шлаков посвящены многие работы советских ученых [213-218, 228-234].

Однако, на сегодняшний день открытым остается вопрос по изучению кинетики спекания гранулированных фосфорных шлаков в зависимости от их дисперсности.

Как известно, скорость взаимодействия различных минералов, образующих легкоплавкие эвтектики или взаимодействующих друг с другом, находится в прямой зависимости от их дисперсности [98, 231, 232]. При этом указывается на то, что полидисперсные массы спекаются с большой скоростью, обуславливаемой различной плотностью укладки частиц.

В отношении влияния дисперсности компонентов масс на конечные свойства изделий существуют различные мнения.

В работе [233] показано, что тонкодисперсное состояние компонентов масс способствует увеличению поверхностной энергии.

А в производственных условиях уменьшение размеров зерен благоприятно сказывается на производительности обжигаемой печи и позволяет снизить температуру обжига и удельный расход энергии.

В тоже время в работе [234] установлено, что высокодисперсный порошок упаковывается менее плотно, при прессовании увеличивается трещинообразование на образцах и снижает прочность готового продукта.

В ряде случаев [150] зависимость скорости реакции от дисперсности имеют некоторые ограничения, т.е. существует оптимальное значение дисперсности порошков, при которых взаимодействие происходит с наибольшей интенсивностью.

Поэтому для использования гранулированных фосфорных шлаков в керамических массах необходимо исследовать изменения свойств шлаков при обжиге в зависимости от их дисперсности и на основании экспериментальных данных выбрать оптимальную степень их помола. Для этой цели гранулированные фосфорные шлаки помолились в лабораторной шаровой мельнице и готовились четыре серии полидисперсных порошков шлака прошедшие через сито: 0,63 (140 отв/см²) - серия №1; 0,315 (494 отв/см²) - серия №2; 0,14 (1890 отв/см²) - серия №3; 0,18 (5476 отв/см²) - серия №4. Из приготовленных порошков формовались образцы кубы (5х5х5 см) методом полусухого прессования. Влажность составляет 7% от массы сухого компонента. Давление прессования 15 МПа. Образцы обжигались в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями, с экспозицией при соответствующих температурах 1 час и охлаждались в отключенной печи до комнатной температуры.

За критерии степени спекания выбраны прочность на сжатие, водопоглощение, плотность и изменение линейных размеров.

На рис. 19,20 представлены зависимости указанных свойств от температур 850-900°C прочность на сжатие образцов повышается с увеличением дисперсности шлака. При этом водопоглощение уменьшается, плотность повышается. Следовательно, характер этих зависимостей отвечает общей закономерности.

Что касается изменения линейных размеров, то образцы всех размеров расширяются до 800-850°C, вызываемой процессом роста зерен, что характерно для любых тонкозернистых кристаллических агрегатов [150]. При этом расширение у образцов серии №1 и №2 выше чем у остальных. Так, при 850°C у этих образцов расширение составляет 12,8 и 8,1% соответственно.

Подъем температуры до 900°C приводит к снижению расширения у образцов серии №1 и №2, а у образцов серии №3 и №4 вызывает усадку от 0,5 и 1,4 и 2,3% соответственно, что свидетельствует о наступлении процессов спекания в твердой фазе за счет диффузионного механизма.

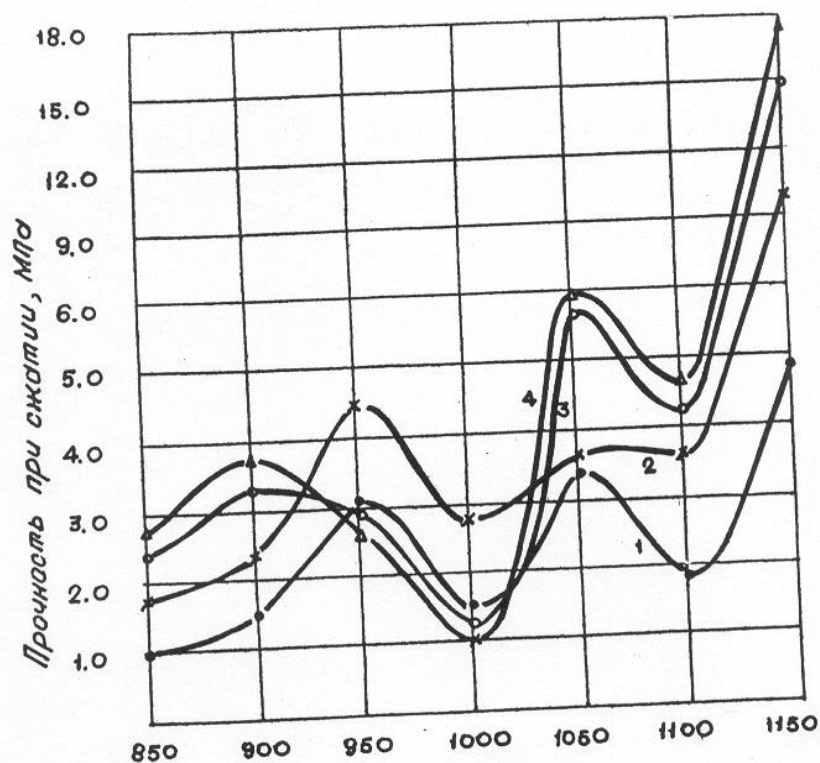


Рис. 54 Изменение прочности при сжатии шлаковых образцов в зависимости от их дисперсности и температуры обжига.

- 1- порошки прошедшие через сито 0,63 (140 отв/см²),
- 2 - то же через сито 0,315 (494 отв/см²),
- 3 - то же через сито 0,14 (1890 отв/см²),
- 4 - то же через сито 0,08 (5476 отв/см²).

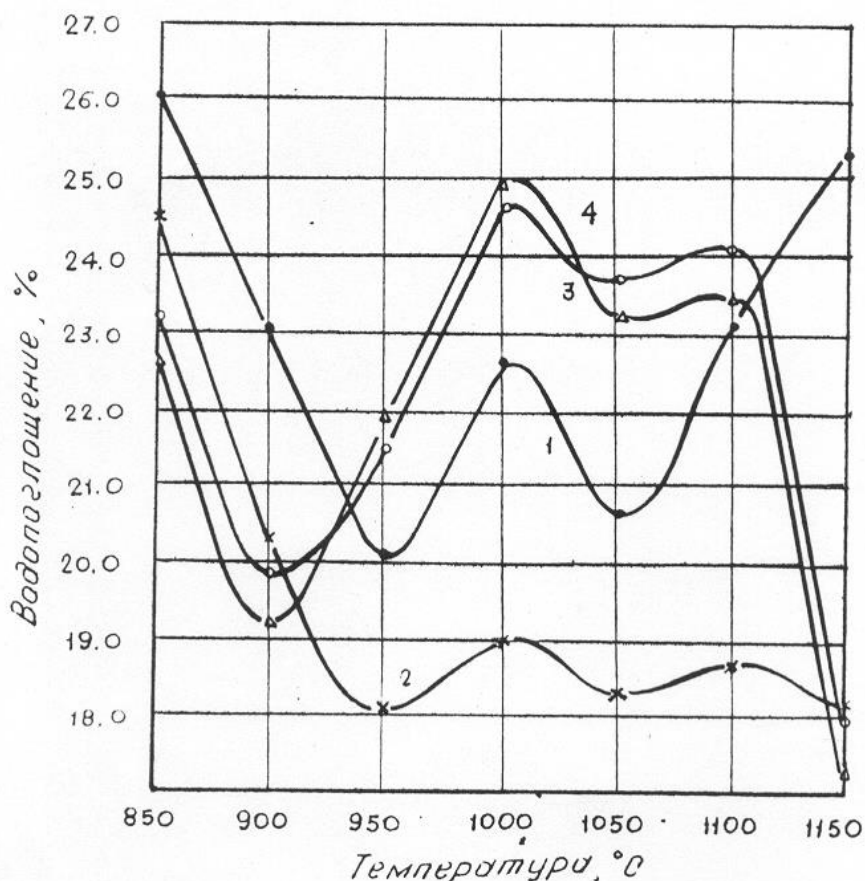


Рис. 55 Изменение водопоглощения шлаковых образцов в зависимости от их дисперсности и температуры обжига
 1- порошки прошедшие через сито 0,63 (140 отв/см²),
 2 - то же через сито 0,315 (494 отв/см²),
 3 - то же через сито 0,14 (1890 отв/см²),
 4 - то же через сито 0,08 (5476 отв/см²).

В интервале температур 900-950°C водопоглощение снижается, плотность образцов повышается и наблюдается дальнейшее снижение расширения и свидетельствует о продолжающемся у этих образцов процесса спекания.

У образцов серий №3 и №4 происходит anomальное изменение свойств: прочность снижается от 3,2 и 3,6 МПа соответственно с увеличением дисперсности шлака и температуры обжига.

На термограммах гранулированного фосфорного шлака различной дисперсности рис.21 достаточно четко наблюдается, что с увеличением тонины помола шлака усиливается характер дифференциальных кривых, свидетельствующих о повышении скорости кристаллизации и в целом кристаллизационной способности шлаков. Кроме того, увеличение дисперсности шлака смещает температуру кристаллизации ведущей фазы в область низких температур. Следовательно, повышенная кристаллизационная способность тонкомолотых шлаков тормозит процесс спекания. Причем торможение происходит тем интенсивнее, чем выше тонина помола шлака. Этим и объясняются низкие показатели прочности у образцов серии №3 и №4 вызвано прежде всего вторичной ре-

кристаллизацией, сущность которой заключается в росте крупных зерен за счет более мелких при спекании. Вследствие увеличивается пористость образцов и тем самым способствует снижению плотности и повышению водопоглощения.

Процесс кристаллизации для образцов серий №1 и №2 наступает в интервале температур 950-1000°C, о чем свидетельствует равномерное снижение прочности повышения и снижение плотности.

Прочность образцов серий №3 и №4 также снижается, обусловленная повышением степени кристаллизации шлаков в результате подъема температуры обжига. Это подтверждается и рентгенофазовым анализом рис.

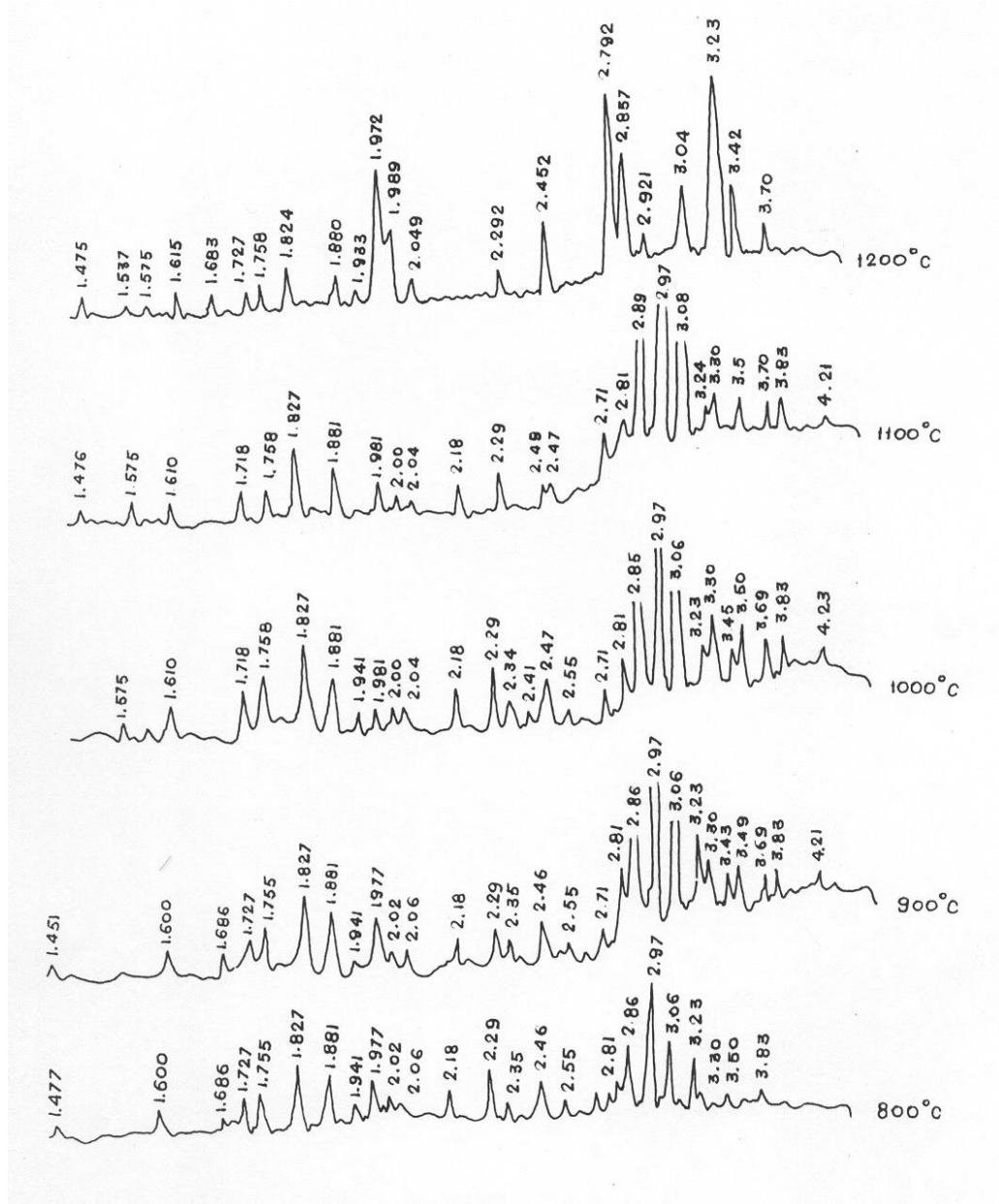


Рис. 56 Рентгенограммы термообработанных образцов гранулированного фосфорного шлака.

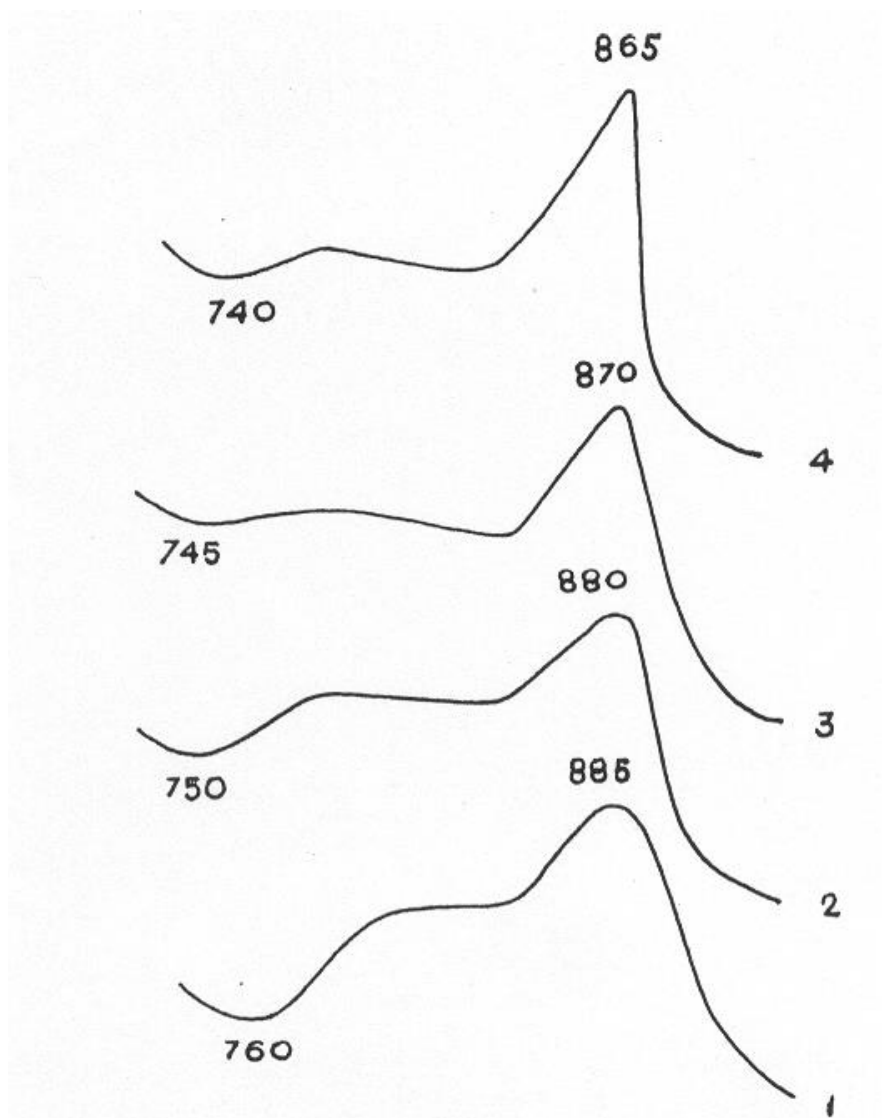


Рис. 57 Термограммы гранулированного фосфорного шлака.
 1- порошки прошедшие через сито 0,63 (140 отв/см²),
 2 - то же через сито 0,315 (494 отв/см²),
 3 - то же через сито 0,14 (1890 отв/см²),
 4 - то же через сито 0,08 (5476 отв/см²).

На рентгенограмме зафиксировано усиление основных дифракционных максимумов β - волластонита ($d/n = 3,83, 3,50, 3,30, 2,97, 2,71, 2,55, 2,47, 2,34, 2,18, 2,04, 1,827, 1,600 \cdot 10^{-10}$ м).

В указанном интервале температур образцы серий №3 и №4 интенсивно расширяются, что связано с усилением процесса вторичной рекристаллизации. Из-за чего повышается водопоглощение и снижается плотность образцов.

В интервале температур 1000-1050°C показатели прочности образцов возрастают с увеличением дисперсности шлака. Так, для образцов серий №3 и №4 характерен резкий подъем прочности от 1,2 до 5,6 МПа и от 1,0 до 5,9 МПа соответственно. Очевидно это связано с появлением жидкой фазы, способствующей снижению кажущейся вязкости шлака. В данном случае тонкодисперсное состояние порошков интенсифицирует процесс спекания при участии жидкой фазы, благодаря увеличению активной поверхности частиц и их поверхностной энергии. Водопоглощение хотя и снижается, но незначительно. У

образцов серии №3 и №4 снижение составляет всего 1,6 и 1,0% соответственно. Видимо у образцов сохраняется пористость, обусловленная предшествующими процессами кристаллизации и вторичной рекристаллизации шлака, а образовавшееся количество жидкой фазы недостаточно для заполнения всех объемов пор образцов. В результате незначительный рост плотности, показатели которых не превышает значения плотности термообработанных при 900°C. Сказанное подтверждает и отсутствие изменения линейных размеров образцов серий №3 и №4, а также незначительное расширение образцов серий №1 и №2. В интервале температур 1050 и 1100°C снова наблюдается отклонение от общей закономерности, характеризующееся равномерным падением прочности. При 1100°C показатели прочности образцов выше по мере увеличения тонкости помола шлака.

Вторичное падение прочности образцов объясняется во взаимосвязи действия комплексных факторов: с повышением температуры количество жидкой фазы нарастает, что способствует снижению вязкости компонента; продолжается интенсивная кристаллизация и вторичная рекристаллизация шлака; наблюдается переход низкотемпературной формы валлостонита в высокотемпературную модификацию (β - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) $d/n = 3,24; 2,80; 2,450; 2,29; 1,981; 1,881$;

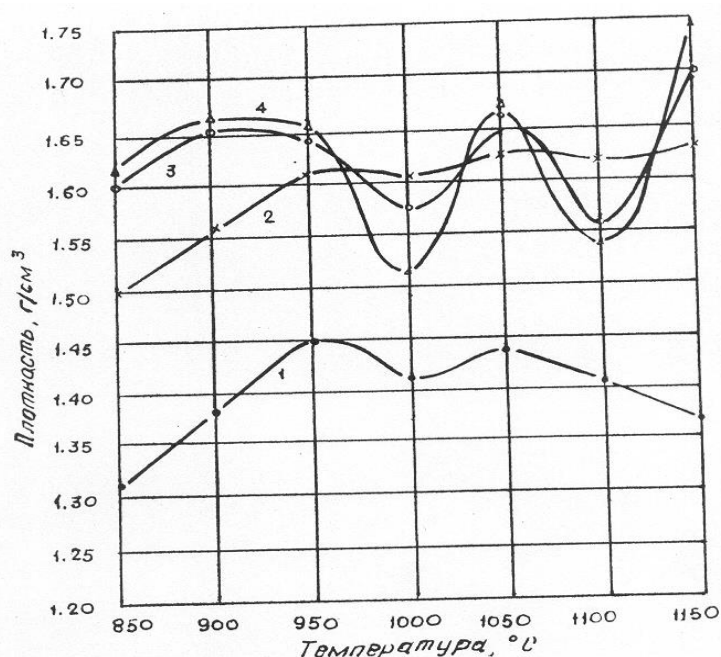


Рис. 58 Изменение плотности шлаковых образцов в зависимости от их дисперсности и температуры обжига
 1- порошки прошедшие через сито 0,63 (140 отв/см²),
 2 - то же через сито 0,315 (494 отв/см²),
 3 - то же через сито 0,14 (1890 отв/см²),
 4 - то же через сито 0,08 (5476 отв/см²).

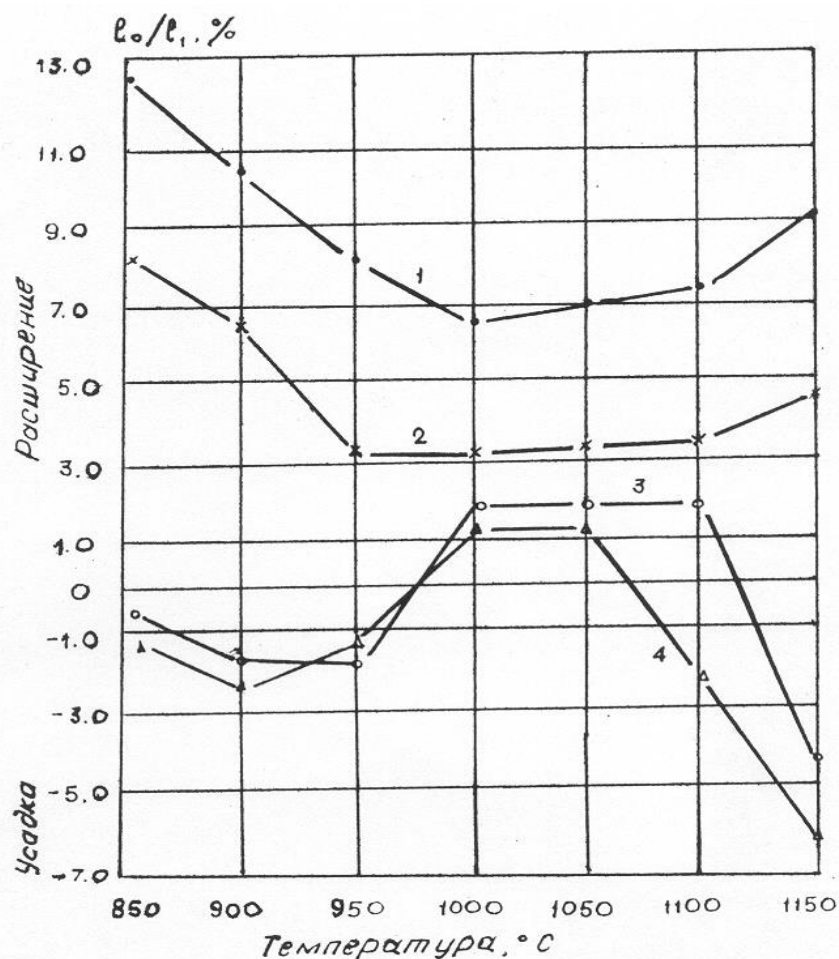


Рис.59

Изменение линейных размеров шлаковых образцов в зависимости от их дисперсности и температуры обжига
 1- порошки прошедшие через сито 0,63 (140 отв/см²),
 2 - то же через сито 0,315 (494 отв/см²),
 3 - то же через сито 0,14 (1890 отв/см²),
 4 - то же через сито 0,08 (5476 отв/см²).

В совокупности эти факторы создают условия для поризации шлаковых образцов. В результате плотность образцов резко уменьшается, соответственно водопоглощение возрастает, а прочность снижается.

Дальнейший подъем температуры до 1150°C резко повышает прочность образцов. Особенно ярко проявляется это у образцов серий №3 и ;4. Рост прочности составляет от 4,2 до 16,3 МПа и 4,6 до 17,9 МПа, соответственно.

На этой стадии низкотемпературная форма валлостонита полностью переходит в α-модификацию ($d/n=3,42; 3,23; 2,79; 2,452; 2,292; 1,880; 1,758; 1,683; 1,615 \times 10^{-10} \text{ м}$) и значительно увеличивается количество жидкой фазы.

У образцов серий №3 и №4 это вызывает интенсивную усадку и обуславливает повышение плотности и снижение водопоглощения.

Следует отметить, что увеличение количества жидкой фазы в указанном интервале температур способствует повышению прочности несмотря на продолжающийся процесс вторичной рекристаллизации у образцов серий №1 и №2. Как свидетельствуют экспериментальные данные степень расширения, вызываемая процессом вторичной рекристаллизации, выше по мере уменьшения степени помола шлака. Так, у образцов серий №1 и №2 расширение при 1150°C составляет 9,6%, а у серий №3 и №4 - 4,7%.

У образцов серии №3 и №4 расширение образцов смещено в область низких температур и максимальное ее значение наблюдается при 1100°C и составляет 1,9 и 1,6% соответственно.

Выводы по главе 4

1. Процесс спекания гранулированных фосфорных шлаков различной дисперсности сопровождается процессами кристаллизации, а также вторичной рекристаллизации и происходит в две стадии: спекание, кристаллизация и вторичная рекристаллизация в присутствии жидкой фазы.

2. На стадии твердофазового спекания увеличение тонкости помола повышает скорость кристаллизации и кристаллизационную способность шлака, сдвигает температуру начала этого процесса в область низких температур, тем самым препятствует контакту между частицами. Это характеризуется снижением прочности, повышением водопоглощения.

3. Установлено, что увеличение дисперсности шлака интенсифицирует процесс спекания только в присутствии жидкой фазы.

4. Степень вторичной рекристаллизации шлаков выше по мере уменьшения степени их помола и наступает при более высокой температуре обжига. С увеличением тонины помола шлака температура начала вторичной рекристаллизации смещается в область низких температур.

Таким образом, результаты проведенных исследований указывают на необходимость выбора оптимальной степени помола шлаков, обеспечивающие требуемое спекшееся состояние изделий при сравнительно низких температурах обжига с учетом их кристаллизационной способности и процесса вторичной рекристаллизации.

За оптимальную дисперсность шлака принимали прошедшие через сито 0,315(494 отв/см²), обладающие низкими кристаллизационными способностями и вторичной рекристаллизацией при низкой температуре обжига. Кроме того, наблюдаются умеренные изменения линейных размеров (рис.) при термообработке и сравнительно высокие показатели прочности как при твердофазовом спекании, так и при наличии жидкой фазы.

Глава 5. Технология стеновой керамики в сырьевых системах: гранулированный фосфорный шлак-глина-зола ТЭЦ и гранулированный фосфорный шлак-суглинок-угольная пыль

Качественные и эксплуатационные показатели готовых изделий строительной керамики достигаются только в том случае, когда тщательно будут учтены все факторы влияющие на процессы формирования структуры.

Теория керамического производства располагает множеством принципов получения качественных изделий. Однако, при практическом решении поставленной задачи варьировать всеми факторами технологического цикла производства изделий, довольно сложно.

В этой связи нами предпринята попытка по разработке и исследованию керамических масс с учетом доминирующих факторов каждого технологического передела (формование, сушка, обжиг).

Исследования проводились в сырьевых системах шлак-глина-зола (ШГЗ) и шлак-суглинок-угольная пыль (ШСУ).

Сырьевые материалы размалывались в лабораторной шаровой мельнице: Гранулированный фосфорный шлак до прохождения через сито 0,315, глина, суглинок, глинистые сланцы до прохождения через сито 0,14. Зола и угольная пыль использовались без измельчения.

Подготовка образцов в виде кубиков с размером ребер 5х5х5 см осуществляли из сырьевых смесей методом полусухого прессования. Влажность масс составляла 8% от массы сухих компонентов, давление прессования 15 МПа.

Температура обжига для системы ШГЗ-950⁰С±10 и 1050⁰С±10 для ШСУ. Скорость подъема температур 2,5⁰С в мин.

5.1. Разработка и исследование керамических масс в сырьевых системах шлак-глина-зола, (ШГЗ) шлак-суглинок-угольная пыль (ШСУ)

В системах ШГЗ и ШСУ для установления функциональных зависимостей свойств образцов от состава с целью их оптимизации, применяли симплекс-решетчатый метод планирования Шеффе [221-224].

За параметры оптимизации керамических масс принимались: сырцовая прочность, характеризующая формовочные свойства массы, коэффициент чувствительности к сушке - как критерий сушильных свойств смеси и прочность при сжатии готовых изделий - как показатель качества изделий. Кроме того, учитывалась площадь пика экзотермического эффекта на кривой ДТА сырьевых смесей - как мера теплового эффекта [238].

Выбор этого фактора обоснован тем, что экзотермическая реакция связанная с кристаллизацией основных фаз при термообработке фосфорных шлаков

значительно снижает внутренние напряжения за счет стабилизации температур между поверхностью и центром изделия, тем самым обеспечивает равномерность их обжига при меньшем времени выдержки и низких затратах топлива.

В качестве варьируемых факторов были выбраны:

система ШГЗ

X_1 - гранулированный фосфорный шлак

X_2 - Дарбазинская глина

X_3 - зола Кызылординской ТЭЦ-6

система ШСУ

X_1 - гранулированный фосфорный шлак

X_2 - Жамбылский суглинок

X_3 - угольная пыль

Матрица планирования экспериментов в рассматриваемых системах приведена в табл.18

Таблица 25 Матрица планирования экспериментов в системах
шлак-глина-зола, шлак-суглинок-угольная пыль

№ сос та вов	Система шлак-глина-зола мас.%			Система шлак-суглинок-угольная пыль мас.%		
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3
	шлак 90,0-70,0	глина 5,0-25,0	зола 5,0-25,0	шлак 91,0-70,0	суглинок 7,0-27,5	угольная пыль 2,0-23,0
1	1,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
2	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000	0,000
3	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000
4	0,667	0,333	0,000	0,667	0,333	0,000
5	0,333	0,667	0,000	0,333	0,667	0,000
6	0,667	0,000	0,333	0,667	0,000	0,333
7	0,333	0,000	0,667	0,333	0,000	0,667
8	0,000	0,667	0,333	0,000	0,667	0,333
9	0,000	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333
10	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333

Уравнения поверхности отклика для выбранного приближения имеют вид:

$$y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + c_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + c_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + c_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (13)$$

Коэффициенты уравнения рассчитывались на основе экспериментальных данных по формулам, приведенным ниже, согласно [221]

$$y_1 = b_1 ; y_2 = b_2 ; y_3 = b_3 ; \quad (14)$$

$$b_{12} = 9/4 (y_{112} + y_{122} - y_1 - y_2) ; \quad (15)$$

$$b_{13} = 9/4 (y_{113} + y_{133} - y_1 - y_3); \quad (16)$$

$$b_{23} = 9/4 (y_{223} + y_{233} - y_2 - y_3); \quad (17)$$

$$c_{12} = 9/4 (3y_{112} - 3y_{122} - y_1 + y_2); \quad (18)$$

$$c_{13} = 9/4 (3y_{113} - 3y_{133} - y_1 + y_3); \quad (19)$$

$$c_{23} = 9/4 (3y_{223} - 3y_{233} - y_2 + y_3); \quad (20)$$

$$b_{123} = 27y_{123} - 27/4(y_{112} - y_{122} + y_{113} + y_{133} + y_{223} + y_{233}) + 9/4(y_1 + y_2 + y_3) \quad (21)$$

После определения коэффициентов полинома и состояние уравнений на ЭВМ “Наири-К” были рассчитаны значения свойств с нанесением их на диаграмму в виде изолинии, с применением программы для построения линии равных значений.

Для проверки адекватности полученных математических моделей выбрано по четыре проверочных состава для каждого свойства. Адекватность уравнения проверялась по *t*-критерию Стьюдента в каждой проверочной точке. Экспериментальное значение критерия рассчитывали по формуле

$$t_{\text{экс.}} = \frac{(y_{i \text{ экс.}} - y_{i \text{ расч.}}) * \sqrt{n}}{S_y \sqrt{1 + \xi}} \quad (22)$$

где $y_{i \text{ экс.}}$ - экспериментальное значение свойств в проверочной точке;

$y_{i \text{ расч.}}$ - значение свойств в проверочной точке, рассчитанное

по регрессии;

n - число параллельных опытов в проверочной точке;

S_y - среднеквадратическая ошибка эксперимента;

ξ - коэффициент, зависящий от координат контрольной точки и типа модели.

Среднеквадратичную ошибку S_y определяли по формуле []

где $S_{\text{восп.}}^2$ - дисперсия воспроизводимости;

N - число экспериментов.

Найденные значения *t*-критерия сравнивались с критическими табличными значениями критерия t_1 ; f [239-241].

Используя вышеприведенные уравнения регрессии вычисляли значения U и наносили эти значения на концентрационные треугольники исследуемых систем шлак (X_1) - глина (X_2) - зола (X_3) и шлак (X_1) - суглинок (X_2) - угольная пыль (X_3). Линии, соединяющие точки одинаковых значений U соответствуют параметрам оптимизации систем и позволяют выявить зависимость их величин от шихтового состава керамической массы.

Результаты экспериментальных определений параметров оптимизации приведены в табл.

После реализации матрицы планирования были рассчитаны коэффициенты и составлены уравнения для параметров оптимизации систем. Диаграммы зависимости свойств керамических масс от шихтового состава систем приведены в следующих рисунках: сырцовая прочность рис. коэффициент чувствительности к сушке рис. площадь пика экзотермического эффекта рис. прочность при сжатии рис.

Проверка адекватности уравнений регрессии для каждого свойства производилась согласно рекомендациям работ [242-244]. С этой целью были отформованы образцы из масс контрольных составов. Расположения точек соответствующие выбранным контрольным составам систем показаны на рис.

Значения t табл. определяли путем интерполяции табличных данных [241]. Для неполной кубической модели при:

$$\alpha = 0,05; \quad l = 4; \quad f = 14$$

она равна для $t_{0,014; 14} = 2,45$

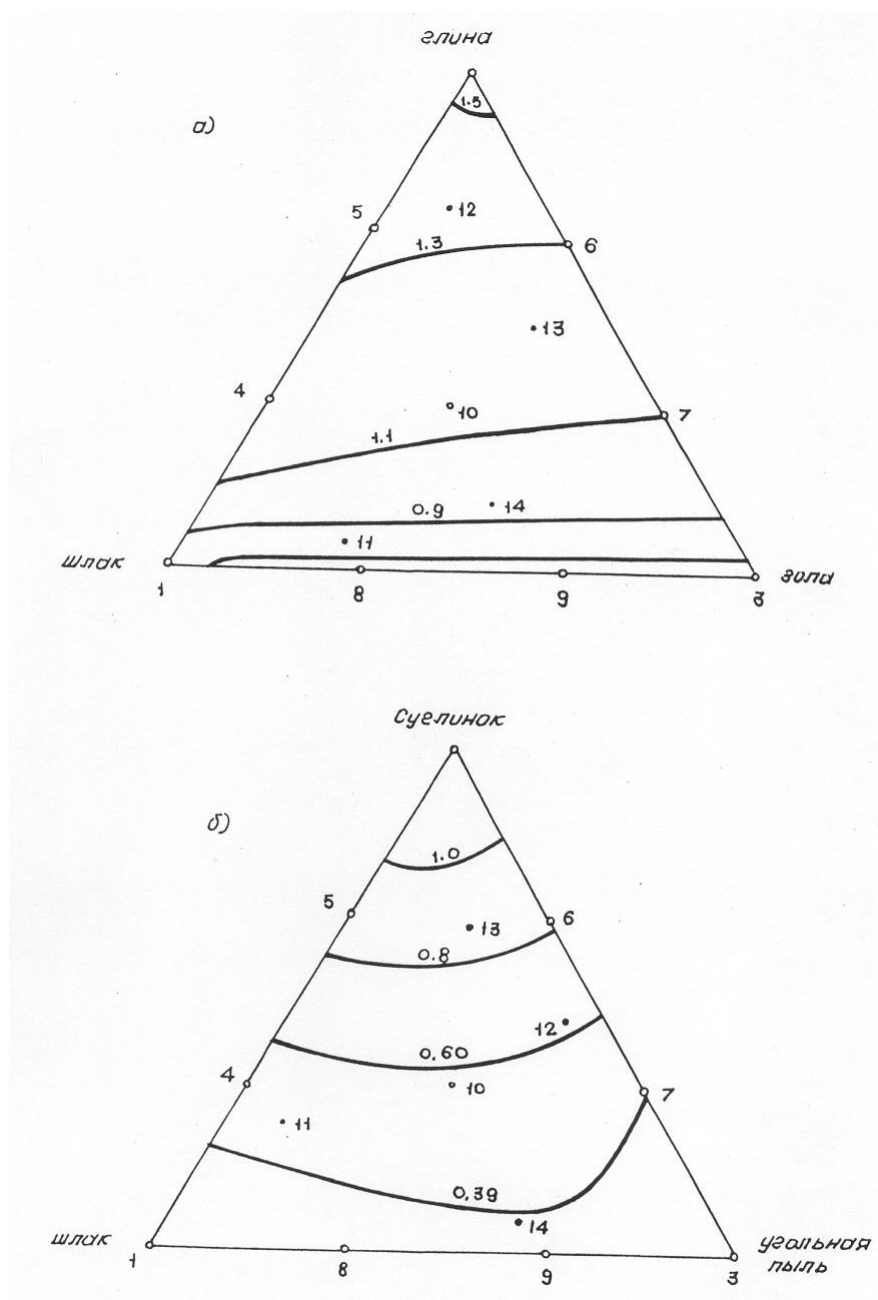


Рис.60 Диаграмма зависимости сырьевой прочности образцов от состава
 а - система шлак-глина-зола
 б - система шлак-суглинок-угольная пыль

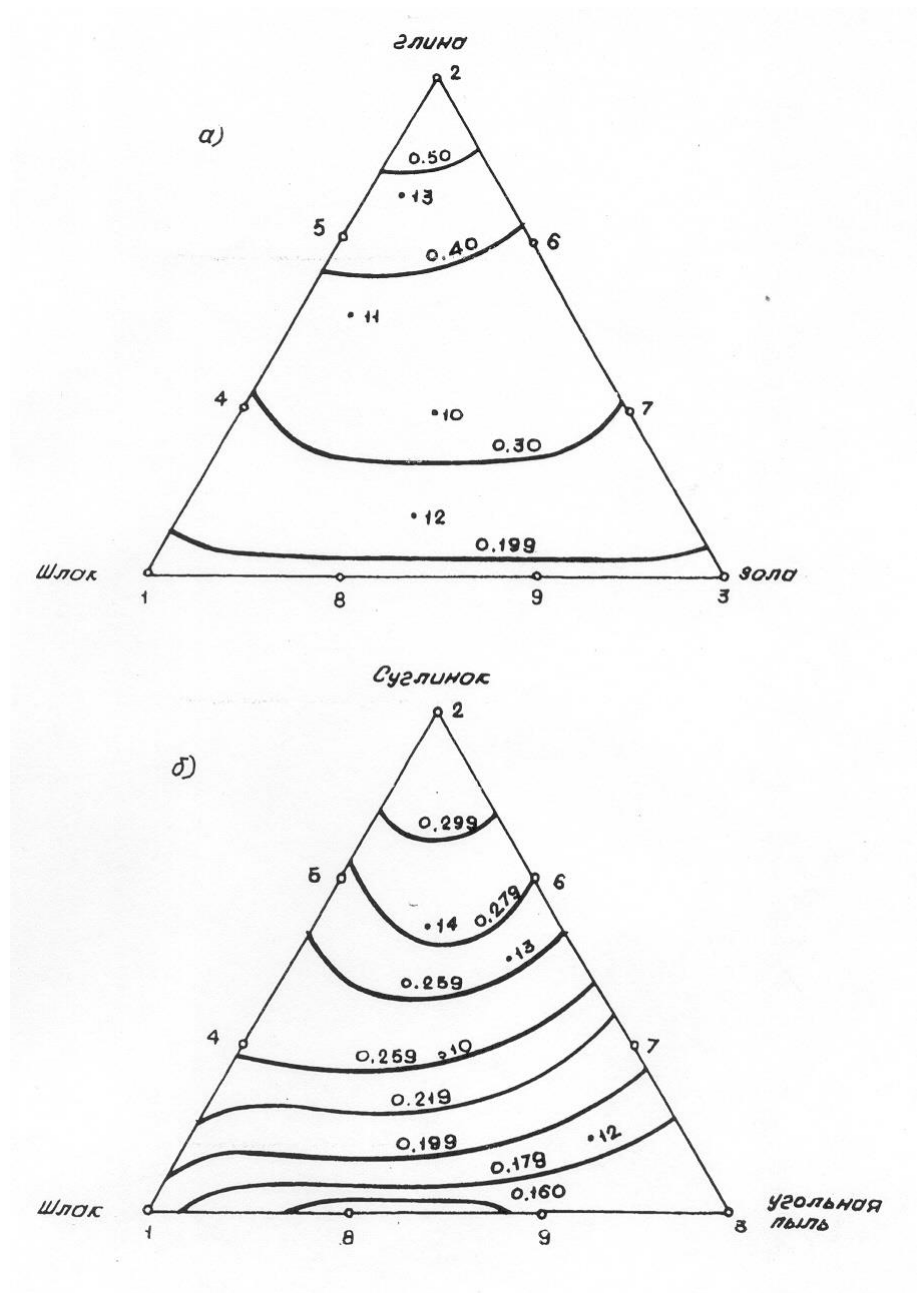


Рис. 61 Диаграмма зависимости коэффициента чувствительности к сушке от состава
а - система шлак-глина-зола,
б - система шлак-суглинок-угольная пыль

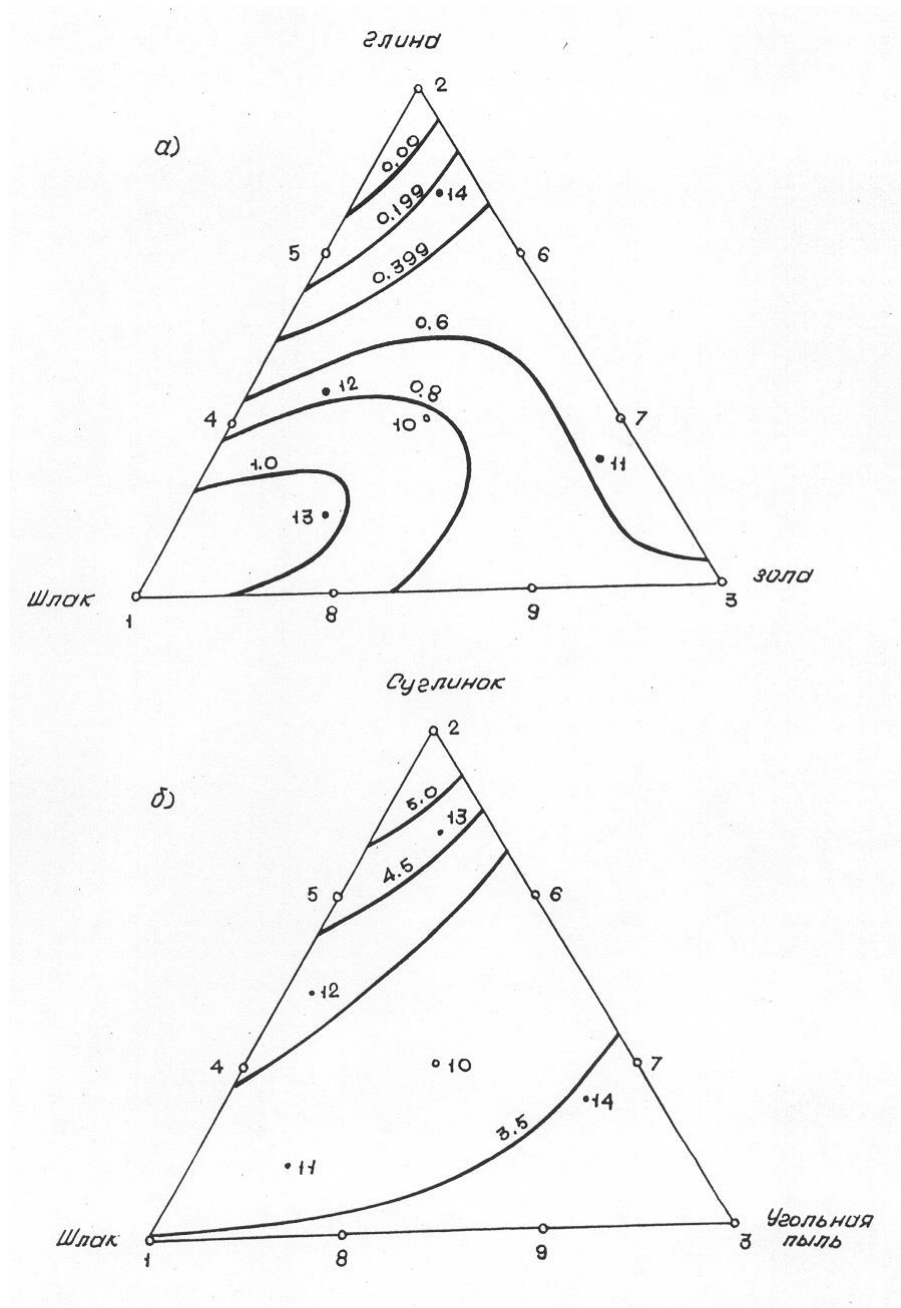


Рис. 62 Диаграмма зависимости площади пика экзотермического эффекта от состава
а - система шлак-глина-зола,
б - система шлак-суглинок-угольная пыль

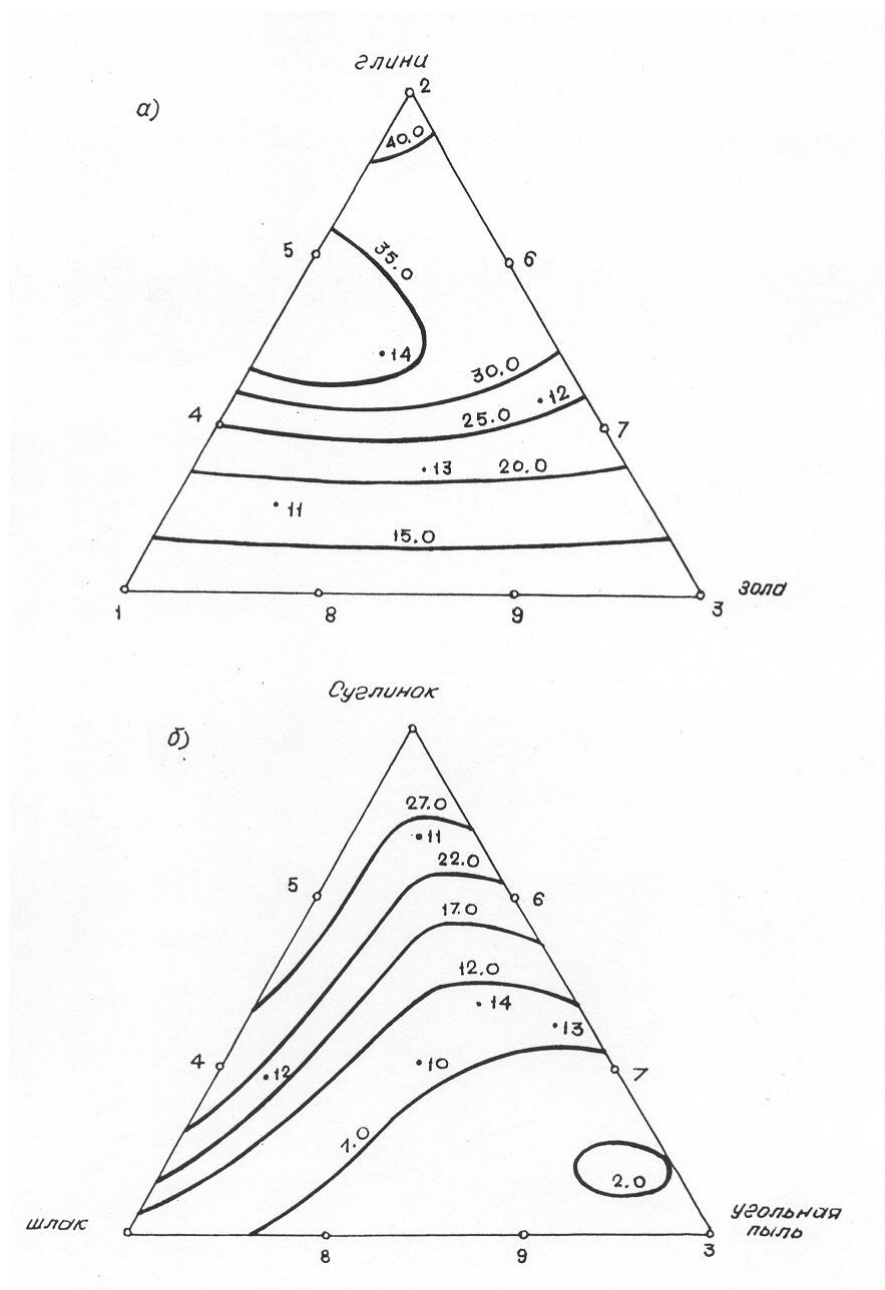


Рис.63 Диаграмма зависимости прочности при сжатии образцов от состава
а - система шлак-глина-зола,
б - система шлак-суглинок-угольная пыль

Таблица 26 Результаты определения сырцовой прочности керамических масс в системах шлак-глина-зола, шлак-суглинок-угольная пыль

№ соста- вов	Сырцовая прочность, МПа					
	система шлак-глина-зола ШГЗ			система шлак-суглинок-угольная пыль ШСУ		
	Y ₁	Y ₂	Y	Y ₁	Y ₂	Y
1	0,73	0,71	0,72	0,35	0,27	0,31
2	1,68	1,52	1,60	1,08	1,12	1,10
3	0,70	0,66	0,68	0,36	0,24	0,30
4	1,25	1,15	1,20	0,49	0,53	0,51
5	1,40	1,28	1,34	1,0	0,8	0,90
6	1,33	1,27	1,30	0,9	0,74	0,82
7	1,06	1,02	1,04	0,39	0,43	0,41
8	0,68	0,58	0,63	0,25	0,31	0,28
9	0,69	0,61	0,65	0,34	0,38	0,36
10	1,14	1,06	1,1	0,56	0,64	0,60

а) Система ШГЗ

$$Y=0,72X_1 + 1,6X_2 + 0,68X_3 + 0,495X X_1X_2 - 0,27X X_1X_3 + 0,135X_2X_3 + \\ + 1,035X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,225X X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,315X X_2X_3(X_2 - X_3) + \\ + 1,62X_1X_2X_3 ;$$

б) Система ШСУ

$$Y=0,41X_1 + 1,1X_2 + 0,30X_3 + 0,675X X_1X_3 - 0,382X_2X_3 - 0,855X_1X_2 \\ (X_1 - X_2) - 0,562X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,967X_2X_3(X_2 - X_3) + 15,75X_1X_2X_3$$

Таблица 27 Результаты определений коэффициента чувствительности к сушке в системах шлак-глина-зола; шлак-суглинок-угольная пыль

№ сос- та- вов	Коэффициент чувствительности к сушке					
	система шлак-глина-зола			система шлак-суглинок-угольная пыль		
	Y ₁	Y ₂	Y	Y ₁	Y ₂	Y
1	0,164	0,156	0,16	0,20	0,16	0,18
2	0,63	0,61	0,62	0,28	0,34	0,31
3	0,155	0,145	0,15	0,19	0,15	0,17
4	0,298	0,282	0,29	0,26	0,22	0,24
5	0,387	0,373	0,38	0,26	0,28	0,27
6	0,329	0,311	0,32	0,31	0,25	0,28
7	0,283	0,277	0,28	0,25	0,17	0,21
8	0,166	0,154	0,16	0,13	0,17	0,15
9	0,154	0,146	0,15	0,19	0,13	0,16
10	0,362	0,358	0,36	0,26	0,24	0,25

а) Система ШГЗ

$$Y=0,16X_1 + 0,62X_2 + 0,15X_3 - 0,247X_1X_2 - 0,382X_2X_3 + 0,427X_1X_2(X_1 - X_2) + 0,045X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,787X_2X_3(X_2 - X_3) + 3,24X_1X_2X_3 ;$$

б) Система ШСУ

$$Y=0,18X_1 + 0,31X_2 + 0,17X_3 + 0,045X_1X_2 - 0,09X_1X_3 + 0,022X_2X_3 + 0,09X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,09X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,157X_2X_3(X_2 - X_3) + 0,88X_1X_2X_3$$

Таблица 28 Результаты определения площади пика экзотермического эффекта в системах шлак-глина-зола; шлак-суглинок-угольная пыль

№ сос- та- вов	Площадь пика экзотермического эффекта, см ²					
	система шлак-глина-зола			система шлак-суглинок-угольная пыль		
	Y ₁	Y ₂	Y	Y ₁	Y ₂	Y
1	1,1	1,08	1,09	3,4	3,6	3,5
2	0	0	0	6,3	5,7	5,5
3	0,67	0,61	0,64	2,9	3,5	3,2
4	0,87	0,85	0,86	4,2	4,0	4,1
5	0,14	0,10	0,12	4,4	4,8	4,6
6	0,49	0,47	0,48	3,6	3,8	3,7
7	0,53	0,49	0,51	2,9	3,5	3,2
8	0,94	0,90	0,92	3,3	3,5	3,4
9	0,64	0,72	0,68	3,1	3,5	3,3
10	0,83	0,81	0,82	3,5	3,7	3,6

а) Система ШГЗ

$$Y=1,09X_1 + 0,64X_2 - 0,247X_1X_2 - 0,292X_1X_3 + 0,787X_2X_3 + 2,542X_1X_2(X_1 - X_2) + 0,607X_1X_3(X_1 - X_3) + 1,237X_2X_3(X_2 - X_3) + 5,828X_1X_2X_3 ;$$

б) Система ШСУ

$$Y=3,5X_1 + 5,5X_2 + 3,2X_3 - 0,675X_1X_2 - 4,05X_2X_3 + 1,125X_1X_2(X_1 - X_2) - 4,027X_2X_3(X_2 - X_3) + 1,575X_1X_2X_3$$

Таблица 29 Результаты определения прочности при сжатии в системах
шлак-глина-зола; шлак-суглинок-угольная пыль

№ сос та вов	Прочность при сжатии, МПа					
	система шлак-глина-зола			система шлак-суглинок-угольная пыль		
	У ₁	У ₂	У	У ₁	У ₂	У
1	10,3	10,1	10,2	7,9	8,5	8,2
2	36,6	35,8	36,2	33,0	31,4	32,2
3	9,3	8,9	9,1	4,0	4,8	4,4
4	32,5	32,3	32,4	24,6	26,0	25,3
5	35,6	34,3	35,1	27,2	29,2	28,2
6	33,4	33,8	33,6	19,7	21,9	20,8
7	31,5	31,3	31,4	4,9	5,7	5,3
8	11,1	10,5	10,8	5,7	7,1	6,4
9	10,8	10,0	10,4	3,9	5,5	4,7
10	33,2	32,4	32,8	7,8	10,0	8,9

а) Система ШГЗ

$$Y=10,2X_1 + 36,2X_2 + 9,1X_3 + 47,475X_1X_2 + 4,275X_1X_3 + 44,325X_2X_3 + \\ + 40,275X_1X_2(X_1 - X_2) + 0,225X_1X_3(X_1 - X_3) - 46,125X_2X_3(X_2 - X_3) + \\ + 97,875X_1X_2X_3 ;$$

б) Система ШСУ

$$Y=8,2X_1 + 32,2X_2 + 4,4X_3 + 29,475X_1X_3 - 3,375X_1X_3 - 24,975X_2X_3 + \\ + 34,425X_1X_2(X_1 - X_2) + 2,925X_1X_3(X_1 - X_3) + 38,025X_2X_3(X_2 - X_3) - \\ - 66,275X_1X_2X_3$$

Таблица 30 Проверка адекватности моделей системы шлак-глина-зола

№ сос- тавов	Состав, доли, един.			Свойства	у расч.	у эксп.	S _y	t эксп.
	X ₁	X ₂	X ₃					
11	0,834	0,059	0,107	Сырцовая прочность, МПа	0,798	0,900		2,331
12	0,744	0,182	0,074		1,352	1,300	0,044	0,863
13	0,726	0,146	0,128		1,242	1,280		1,331
14	0,785	0,085	0,13		1,052	1,100		1,100
11	0,798	0,134	0,068	Коэффици- циент чув- ствитель- ности к сушке	0,395	0,400		1,039
12	0,798	0,059	0,143		0,208	0,199	0,005	1,920
13	0,735	0,197	0,068		0,492	0,500		1,612
14	0,728	0,086	0,196		0,294	0,300		1,243
11	0,72	0,085	0,195	Площадь пика экзо- термичес- кого эф- фекта, см ²	0,573	0,600		1,421
12	0,798	0,12	0,082		0,788	0,800	0,02	0,652
13	0,828	0,07	0,102		1,012	1,000		0,633
14	0,72	0,211	0,069		0,214	0,199		0,749
11	0,837	0,085	0,078	Прочность при сжатии МПа	18,972	20,00		1,062
12	0,728	0,119	0,153		25,38	25,00	0,987	1,584
13	0,78	0,091	0,129		21,86	20,00		1,937
14	0,77	0,147	0,083		36,67	35,00		1,785

Примечание: n=2; α=0,05; R=4; f=10;

$$t_{\text{табл.}}=2,45$$

$$t_{\text{экс.}} = \frac{\Delta y \sqrt{n}}{S_y \sqrt{1+\xi}} ; \quad (23)$$

Таблица 31 Проверка адекватности моделей системы
шлак-суглинок-угольная пыль

№ сос- тавов	Состав, доли, един.			Свойства	у	у	S _y	t
	X ₁	X ₂	X ₃		расч.	эксп.		эксп.
11	0,827	0,126	0,047	Сырцовая прочность МПа	0,514	0,600		1,581
12	0,717	0,164	0,119		0,694	0,600	0,056	1,712
13	0,755	0,206	0,049		0,872	0,800		1,324
14	0,772	0,084	0,144		0,374	0,399		0,482
11	0,840	0,105	0,055	Коэффициент чув- ствительности к сушке	0,206	0,219		0,542
12	0,741	0,095	0,164		0,189	0,179	0,025	0,415
13	0,732	0,173	0,095		0,268	0,259		0,831
14	0,752	0,184	0,064		0,282	0,279		0,124
11	0,834	0,105	0,061	Площадь пика экзо- термичес- кого эф- фекта, см ²	3,685	3,500		1,01
12	0,785	0,181	0,034		4,152	4,000	0,187	0,852
13	0,719	0,241	0,04		4,624	4,500		0,721
14	0,728	0,127	0,145		3,425	3,500		0,412
11	0,728	0,228	0,044	Прочность при сжатии МПа	25,32	27,00		1,16
12	0,826	0,137	0,037		19,27	17,00	1,044	2,29
13	0,716	0,162	0,122		11,37	12,00		0,613
14	0,732	0,189	0,079		16,86	17,00		0,131

Примечание: n=2; α=0,05; R=4; f=10;

$$t_{\text{табл.}}=2,45$$

$$t_{\text{экс.}} = \frac{\Delta y \sqrt{n}}{S_y \sqrt{1+\xi}} ; \quad (24)$$

Анализ диаграмм “состав-свойство” в системе шлак-глина-зола показывает, что увеличение содержания глины повышают показатели сырцовой прочности и прочности при сжатии обожженных образцов. Однако, при этом интенсивно растет коэффициент чувствительности к сушке. Одновременно повышается водопотребность сырьевой смеси и продолжительность сушки сырца.

Площадь пика экзотермического эффекта с увеличением содержания глины равномерно уменьшается. При содержании глины 25% пик экзотермического эффекта на кривой ДТА исчезает, что свидетельствует о повышении степени инертности сырьевой смеси по отношению к обжигу. По нашему мнению это,

очевидно, объясняется компенсацией экзоэффекта кристаллизации гранулированного фосфорного шлака эндоэффектом дегидратации глинистых минералов.

Аналогичная картина происходит в системе шлак-суглинок-угольная пыль. Однако, следует отметить, что рассматриваемая система, в отличие от системы шлак-глина-зола, обладает повышенной кристаллизационной способностью. Об этом свидетельствуют относительно высокие значения площади пика экзотермического эффекта.

За оптимальные составы рассматриваемых систем принимали смеси, обладающие удовлетворительной сырцовой прочностью и прочностью при сжатии готовых изделий. При этом значения коэффициента чувствительности к сушке и площади пика экзотермического эффекта соответствовали условиям интенсивной сушки и обжига.

В рассматриваемых системах этим требованиям соответствуют составы сырьевых смесей, находящиеся в области ограниченной следующими предельными концентрациями компонентов, мас. %

а) шлак 78-82; глина 7-12; зола 5-10

б) шлак 70-75; суглинок 23-27; угольная пыль 2-3.

Комплекс физико-механических свойств керамических масс оптимальных составов представлены в табл...26-31

5.2. Исследование процессов структурообразования в керамических массах

Прочная структура керамики, обеспечивающая высокие эксплуатационные свойства формируется на стадии обжига. В этом случае процессы фазообразования во многом определяются составом шихты и свойствами составляющих ее компонентов.

Процессы фазообразования в глинах и в сочетании различных добавок достаточно хорошо изучены [245, 246].

В настоящее время мало изученным остается процесс фазообразования в керамических массах на основе гранулированных фосфорных шлаков.

Исследования проводились на основе разработанных оптимальных составов масс рассматриваемых систем: шлак-глина-зола (ШГЗ), шлак-суглинок-угольная пыль (ШСУ), шлак-глинистые сланцы (ШГ). Для этой цели из шлако-керамических масс формовались образцы цилиндры ($d=16\text{ мм}$, $h=25\text{ мм}$) и подвергались термообработке. Максимальная температура обжига и интервалы между соответствующими температурами подбирались с учетом кривых дифференциально-термического анализа и состава шихты.

При каждой конечной температуре образцы выдерживались в течении 1 часа. После термообработки образцы подвергались петрографическому анализу при помощи микроскопа в шлифах и иммерсионных жидкостях, а также рентгенофазовому анализу.

5.2.1. Сырьевая система шлак-глина-зола

Исследуемая смесь системы шлак-глина-зола включает компоненты в следующих соотношениях, % гранулированный фосфорный шлак - 80, глина Дарбазинского месторождения - 10, зола Алма-Атинской ГРЭС - 10.

В результате дифференциально-термического анализа зафиксировано измерение на нескольких температурных полях. Эндотермический эффект

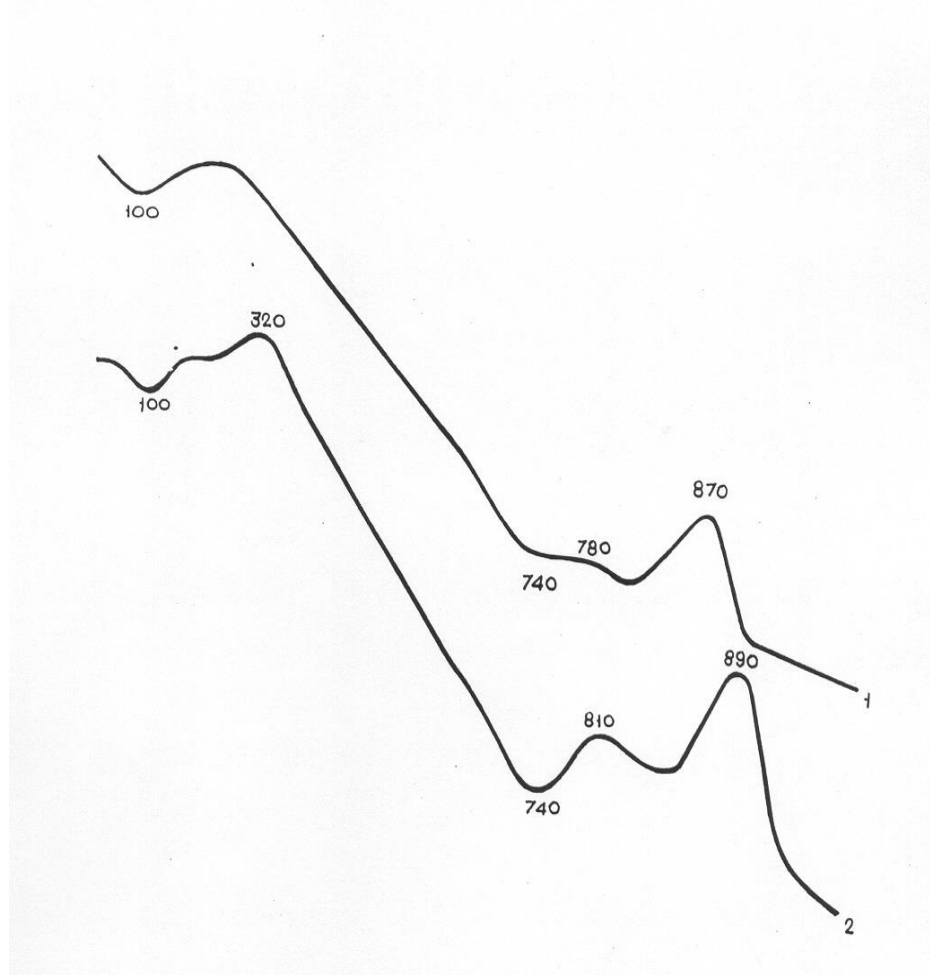


Рис. 64

Термограммы сырьевых смесей

1 - система шлак-глина-зола

2 - система шлак-суглинок-угольная пыль

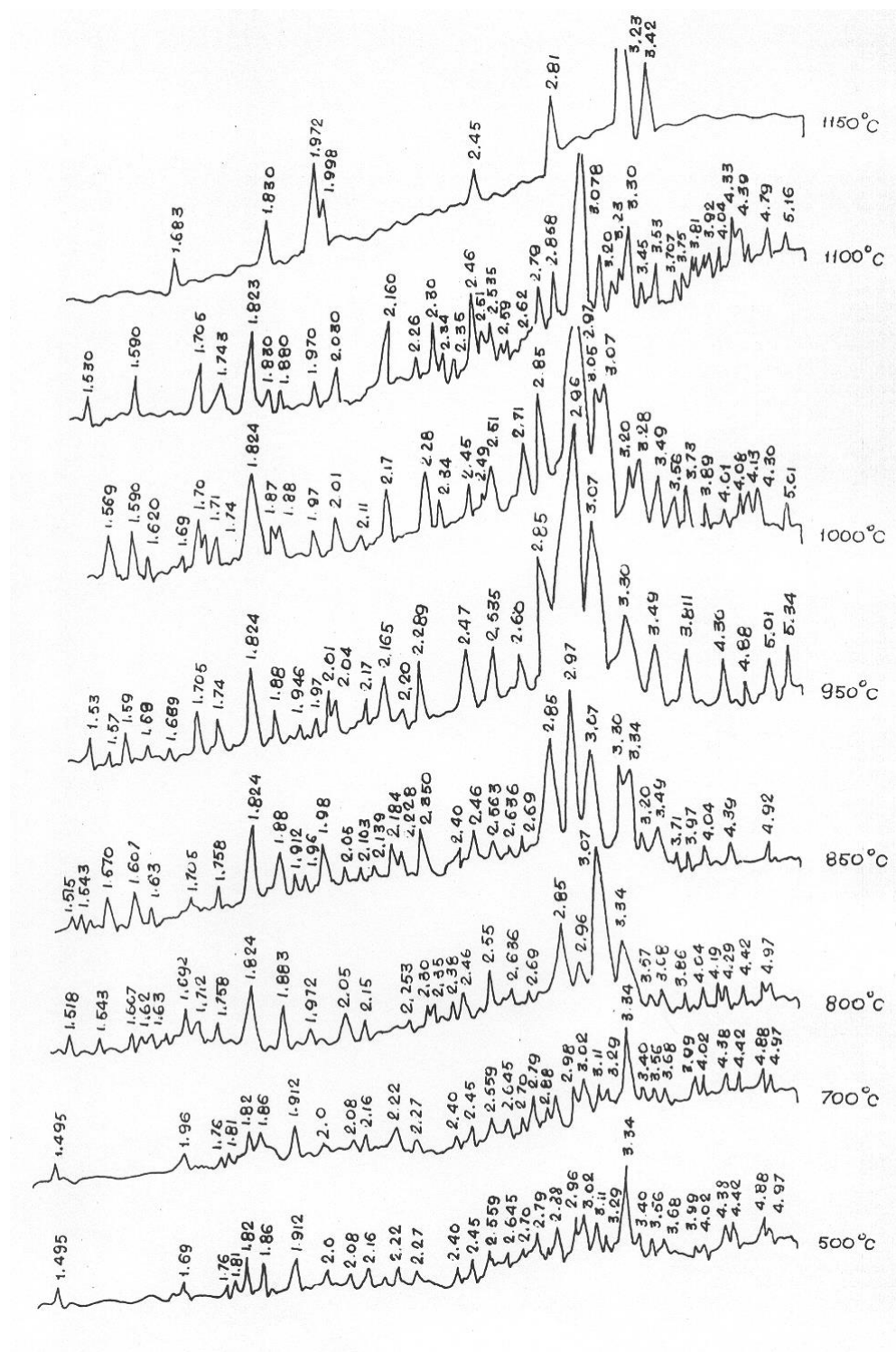


Рис. 65 Рентгенограммы обожженных образцов в системе шлак-глина-зола

при температуре 100⁰С связан с удалением свободной влаги из сырьевой смеси. При температуре 740⁰С фиксируется незначительный эндоэффект, соответствующий температуре размягчения шлакового стекла. Интенсивный экзоэффект наблюдаемый при температуре 870⁰С вызван кристаллизацией ведущей фазы гранулированного фосфорного шлака. При температуре 780⁰С наблюдается некоторый перегиб дифференциальной кривой, свидетельствующий о выгорании коксовых и полукоксовых остатков золы (рис.29).

Под микроскопом основная масса образцов, обожженных при 500⁰С представлена стеклофазой гранулированного фосфорного шлака, в проходящем свете бесцветной, оптически изотропной с показателем преломления $N = 1,629$ (рис.30). Встречаются единичные зерна кальцита.

Промежутки между шлаковых зерен заполняют глинистые компоненты, состоящие из монтмориллонита, кварца, полевого шпата, ортоклаза. Рентгенофазовый анализ (рис.30) также свидетельствует о наличии минералов монтмориллонита $d/n=4,42; 2,55; 2,40; 2,08; 1,69; 1,49 \cdot 10^{-10}$ м, кварца $d/n=3,68; 3,34; 2,45; 2,22; 1,82 \cdot 10^{-10}$ м, полевого шпата $d/n=3,29; 2,98; 2,16; 2,00 \cdot 10^{-10}$ м и кальцита (единичные зерна) $d/n=3,02; 2,277; 1,912; 1,86; 1,76 \cdot 10^{-10}$ м. Рефлексы других минералов на рентгенограмме отсутствуют. Следовательно определенные оптические данные и результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что структура пробы при этой температуре сложена аморфной составляющей гранулированного фосфорного шлака и минералами рентгенографически в пробах образца, обожженного при температуре добавок глины и золы.

600- 700⁰С изменений рефлексов минералов не зафиксировано. Образец, обожженный при 800⁰С микроскопически плотный и сложен темновато- серой массой. Стеклофаза частично закристаллизована и поверхность пронизана порами различной величины, что связано прежде всего с газонасыщенностью гранулированных фосфорных шлаков. Кристаллизованные участки стекла представлены микроскопическими выделениями волластонита ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). В проходящем свете это бесцветные, анизотропные, мельчайшие зерна волокнистого га-битуса, со средним показателем светопреломления $N = 1,630$. Из стекла одновременно с кристаллизацией волластонита, в преобладающем количестве выкристаллизовывается и мелилит $\text{Ca}_2(\text{Al}_1\text{MdSi}) \cdot \text{SiO}_7$ дифракционными максимумами 3,07 и $2,86 \cdot 10^{-10}$ м.

В пробе волластонит присутствует в двух модификациях: ($\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$) $d/n=2,35; 1,824; 1,607 \cdot 10^{-10}$ м и $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $d/n=2,96; 2,46 \cdot 10^{-10}$ м. Выделение высокотемпературной формы волластонита в несвойственной ему низкотемпературной области, обусловлено формированием псевдоволластонитовой структуры еще в момент охлаждения шлакового расплава.

Кварц и полевой шпат при этой температуре подвержен частичной трещиноватости. Под микроскопом в пробе образца обнаружены шарики силикатного стекла с переменным показателем преломления от 1,510 до 1,600. нередко с стекловидных шариках наблюдается в большей или меньшей степени кристаллизация гематита $d/n=2,69; 1,692 \cdot 10^{-10}$ м.

Монтмориллонит $d/n=4,42; 2,55 \cdot 10^{-10}$ м при этой температуре переходит в слабодвупреломляющую, почти изотропную массу. В небольшом количестве зафиксировано появление бесцветного оптически изотропного стекла с показателями преломления 1,500-1,510, что свидетельствует о появлении эвтектических расплавов. не установлены лишь оптические данные куспидина, существование которого в пробе предполагает рентгенографический анализ на основе слабых рефлексов $d/n=2,30; 2,05; 1,88 \cdot 10^{-10}$ м.

В образце, обожженном при 850°C , произошло осветление образцов за счет полного выгорания коксовых и полукоксовых остатков, содержащихся в золе.

Под микроскопом встречаются сильно измененные, частично остеклованные зерна полевого шпата с показателем преломления 1,515-1,516. При этом несколько увеличивается содержание стекла из-за частичного плавления полевого шпата и других глинистых минералов.

Заметно увеличилась степень закристаллизованности шлакового стекла тонковолокнистым волластонитом, одновременно отмечается и увеличения поризации. Подтверждением этому является резкое увеличение основных дифракционных максимумов волластонита на рентгенограммах. $d/n=3,30; 2,96; 2,46; 1,758 \cdot 10^{-10}$ м, а интенсивность дифракционных максимумов псевдоволластонита и мелилита понизились. В пробах образца рассматриваемой системы под микроскопом закристаллизованные участки шлакового стекла в основном локализованы в местах контакта с образовавшимся эвтектическим расплавом (стекло с показателем преломления $N=1,500-1,510$).

Кварц представлен в виде обломков и частично растворился в образовавшемся расплаве.

На рентгенограмме сохраняются слабые рефлексы куспидина $d/n=2,05; 1,883 \cdot 10^{-10}$ м.

В интервале температур обжига $950-1000^{\circ}\text{C}$ наблюдается интенсивная кристаллизация шлакового стекла преимущественно низкотемпературной формы волластонита. Степень кристаллизации шлакового стекла низкотемпературной формой волластонита достигает 62-65%. Остаточное стекло пронизано порами различной формы и величины.

Наблюдается переход волластонита из высокотемпературной - α в низкотемпературную - β .

Рентгенограмма пробы образца обожженного при 1000°C в основном представлена рефлексами β - волластонита $d/n=3,28; 3,07; 2,96; 2,71; 2,45; 2,17; 2,01; 1,97; 1,87; 1,824; 1,74; 1,70 \cdot 10^{-10}$ м.

В проходящем свете закристаллизованные шлаковые зерна сцементированы прозрачным стеклом с показателем преломления 1,517-1,518, содержание которого в этом интервале температур увеличилось за счет остеклования глинистых минералов.

Среди массы встречаются обломочки остроугольной, неправильной формы, напоминающие кварц, но имеющие низкие показатели светопреломления. По-видимому фаза относится к тридимиту $d/n=4,30; 4,08; 3,73 \cdot 10^{-10}$ м, который

кристаллизуется скорее всего непосредственно из расплава. В незначительных количествах в пробах присутствует мелилит $d/n=3,05; 2,85; 2,28 \cdot 10^{-10}$ м. На рентгенограмме наблюдается снижение интенсивности рефлексов, вызванное его разложением.

На данном температурном этапе обнаружено новообразование, которым является анортит $d/n=3,26; 2,51; 1,88 \cdot 10^{-10}$ м.

На рентгенограммах не обнаружены рефлексы куспидина, что объясняется по нашему мнению неустойчивостью этой фазы и поэтому она существует в сравнительно узком интервале температур 800-950⁰С. Продукты его разложения, по-видимому, участвуют в образовании низкотемпературной формы волластонита.

При подъеме температур до 1100⁰С интенсивность дифракционных максимумов низкотемпературной формы волластонита снижается. На рентгенограмме появляются рефлексы псевдоволластонит $d/n=3,20; 2,79; 2,46; 2,35 \cdot 10^{-10}$ м, что свидетельствует о переходе β -формы волластонита в α -форму. наблюдается дальнейшее снижение мелилитовой составляющей, вызванного его разложением.

Под микроскопом повысилось содержание стеклофазы с показателем преломления 1,517-1,519. Присутствует в незначительном количестве анортит $d/n=3,20; 2,51; 1,836 \cdot 10^{-10}$ м и тридимит $d/n=4,39; 3,81; 3,23; 1,88 \cdot 10^{-10}$ м.

С повышением температуры до 1150⁰С содержание стеклофазы значительно возрастает, что вызывает частичное оплавление образцов. как показывают рентгенофазовый анализ кристаллическая фаза пробы в основном представлена псевдоволластонитом ($d/n=3,42; 3,23; 2,81; 2,455; 1,972; 1,830; 1,683 \cdot 10^{-10}$ м), т.е. при этой температуре происходит полный переход низкотемпературной формы волластонита в высокотемпературную форму α -форму. Отсутствие рефлексов мелилита свидетельствует о полном разложении той фазы. Одновременно исчезают и рефлексы анортита и тридимита,

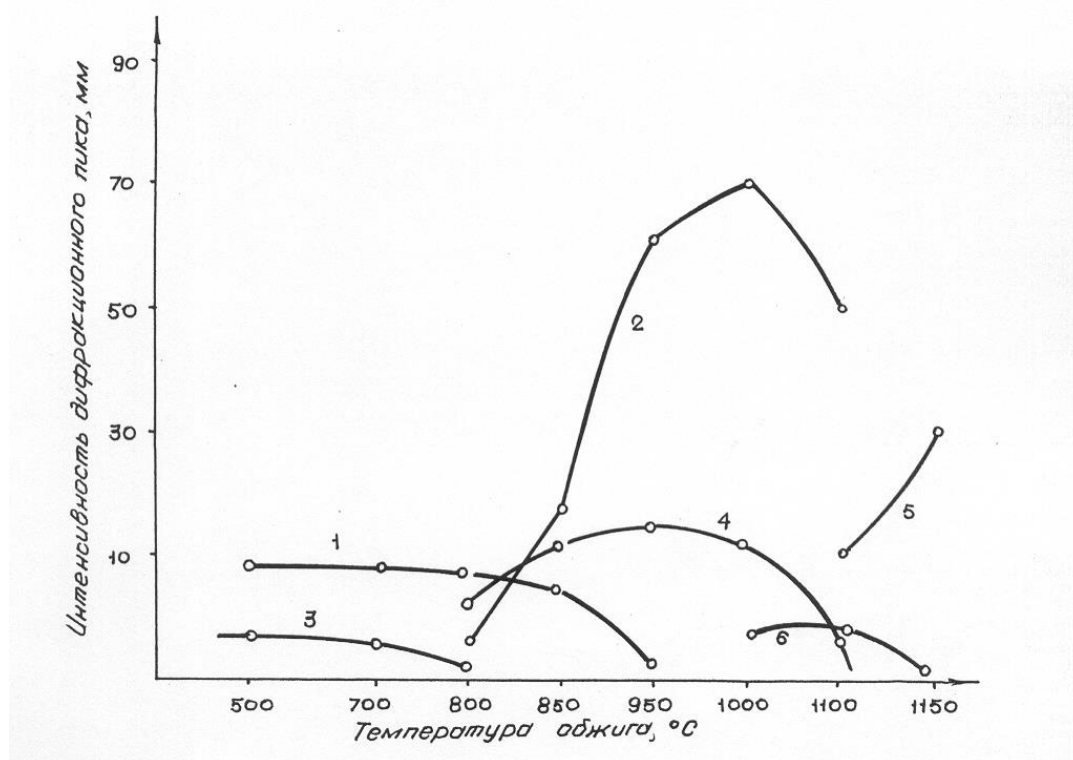


Рис. 66 Относительные изменения фазового соотношения в зависимости от температуры обжига в системе шлак-глина-зола
1 - кварц, 2 - β-волластонит, 3 - монтмориллонит, 4 - мелилит, 5 - α-волластонит, 6 – анортит

небольшие количества которых отмечались при 1100⁰C. По-видимому, указанные минералы растворяются в образовавшемся расплаве из-за незначительного их содержания. Под микроскопом видны значительное увеличение стеклофазы, что привели к заполнению пор шлаковых зерен.

На рис. 31 приведены относительные изменения фазового соотношения в сырьевой системе шлак-глина-зола в интервале температур термообработки 500-1150⁰C.

5.2.2 Сырьевая система шлак-суглинок-угольная пыль.

Система шлак-суглинок-угольная пыль включает компоненты в следующих соотношениях, % : шлак-72, суглинок-25, угольная пыль-3.

На кривой дифференциально-термического анализа эндозффект при 100⁰C связан с удалением свободной влаги, а экзозффект при 320⁰C вызван горением угольной пыли. Значительные экзозффекты более высокотемпературной области (810 и 890⁰C) указывают на кристаллизацию ведущей фазы гранулированных фосфорных шлаков (рис.29).

Образцы рассматриваемой системы обжигались при 500-1100⁰C с интервалами принятыми для системы шлак-глина-зола.

Под микроскопом проба, обожженная при 500⁰С представлена в основном стеклофазой гранулированного фосфорного шлака с показателем светопреломления $N=1,629$ и минералами суглинка

Шлак при этой температуре остается рентгеноаморфным, а глинистая масса состоит из каолинита (рис.32) $d/n=2,74; 2,182; 1,93; 1,727 \cdot 10^{-10}$ м гидрослюда (иллит) $d/n=2,36; 1,97; 10^{-10}$ м, полевых шпатов, кварца $d/n=4,24; 3,24; 2,24 \cdot 10^{-10}$ м, оксидов железа и зерен кальцита $d/n=3,02; 1,67 \cdot 10^{-10}$ м.

В проходящем свете гидрослюда (иллит) - $K(Al,Fe)[OH]_2Al_2SiO_3 \cdot nH_2O$ чешуйчатые пластинки бурого цвета с характерным плеохроизмом со средним показателем преломления $N=1,600$.

Полевые шпаты по данным петрографического и рентгенофазового анализов представлены ортоклазом ($KAlSiO_3$) с показателем преломления $N=1,515$.

На рентгенограммах (рис.30) проб, обожженных до температуры 750⁰С, изменений рефлексов минералов не наблюдается. Однако под микроскопом в пробах образцов, термообработанных при 750⁰С, кварц и зерна кальцита подвержены трещиноватости. Встречаются измененные зерна полевого шпата.

При температуре обжига 800⁰С в пробе под микроскопом аморфная составляющая шлака пронизана газообразными пузырьками различной величины и частично закристаллизована микроскопическими выделениями низкотемпературной формы волластонита. В проходящем свете это бесцветные, анизотропные, мельчайшие зерна волокнистого габитуса, со средним показателем преломления $N=1,630$.

Из кристаллических фаз в пробе также присутствуют кварц, мелилит и незначительное содержание α - волластонита, что подтверждает рентгенофазовый анализ. На рентгенограмме фиксируются максимумы α - волластонита $d/n=2,53; 1,96; 1,607 \cdot 10^{-10}$ м ; мелилита $d/n=3,07; 2,86 \cdot 10^{-10}$ м и кварца $d/n=4,24; 3,34; 1,972; 1,820; 1,537 \cdot 10^{-10}$ м.

Каолинит переходит в слабодвупреломляющую почти изотропную массу.

Такие составляющие как иллит, ортоклаз, при этой температуре остаются без изменения.

Наблюдаются трещиноватые зерна кальцита частично подверженные дис-
сциации.

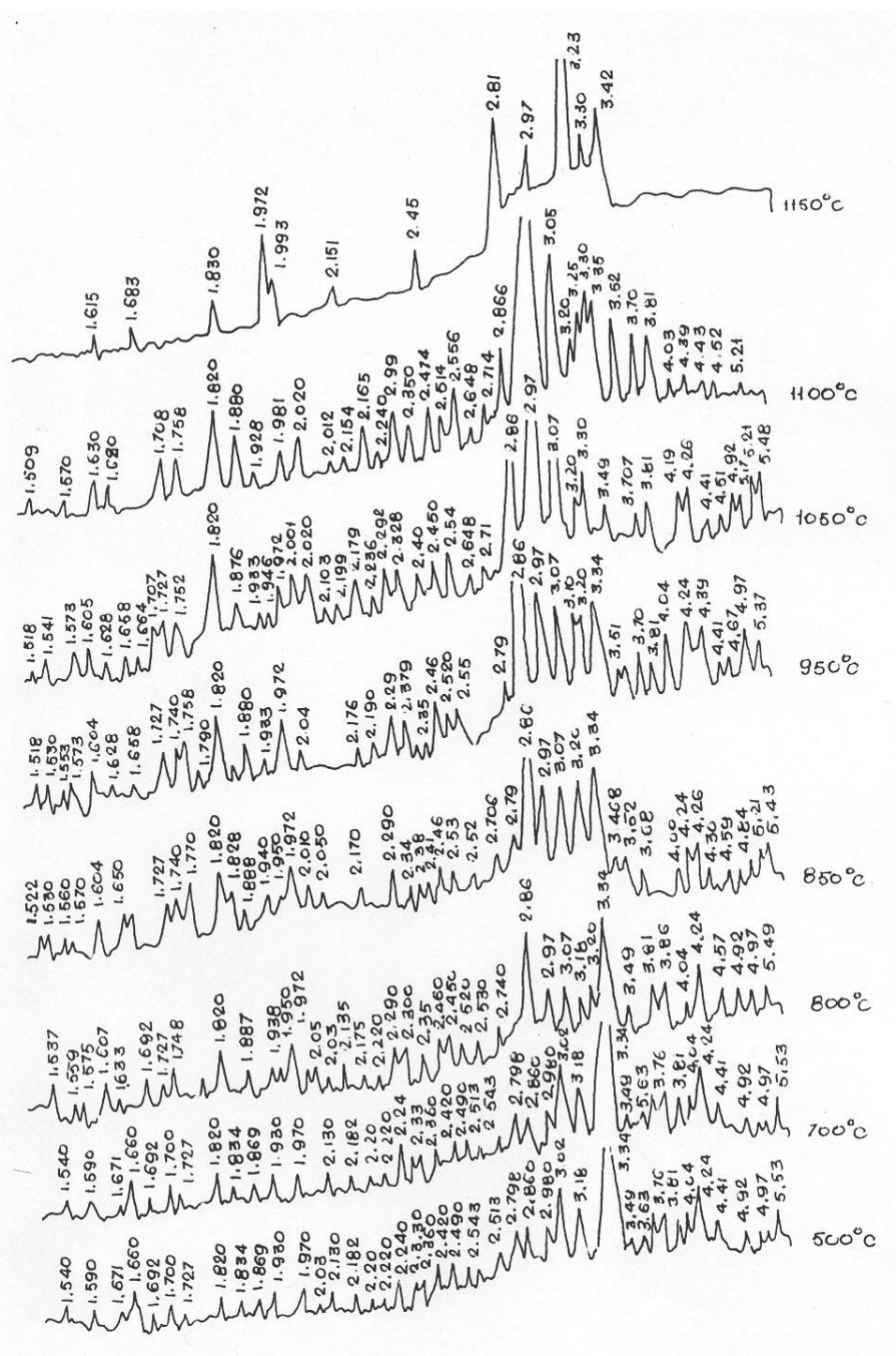
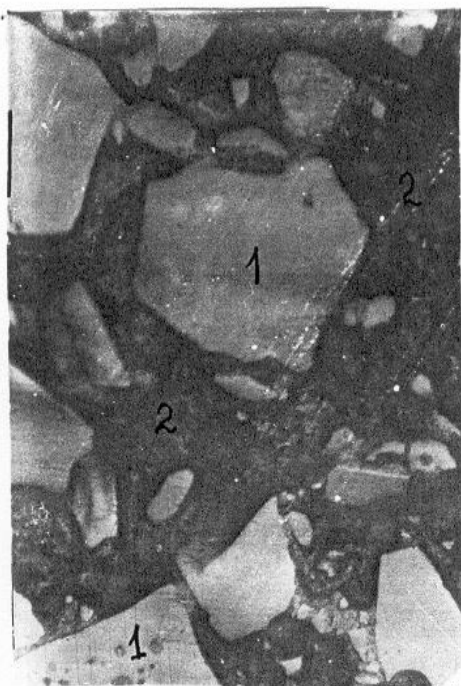
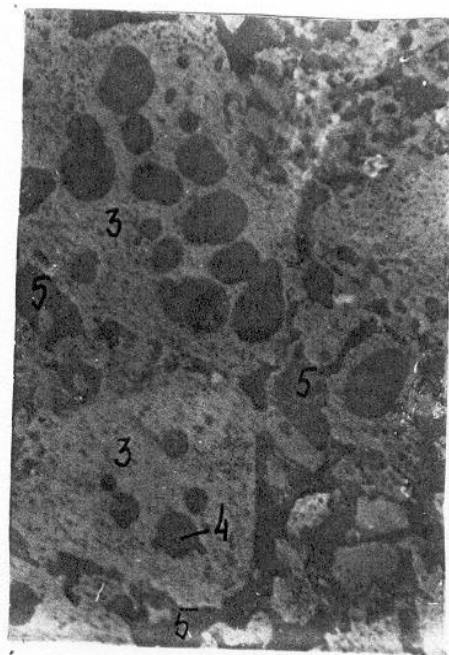


Рис. 67 Рентгенограммы обожженных образцов в системе
шлак - суглинок - угольная пыль

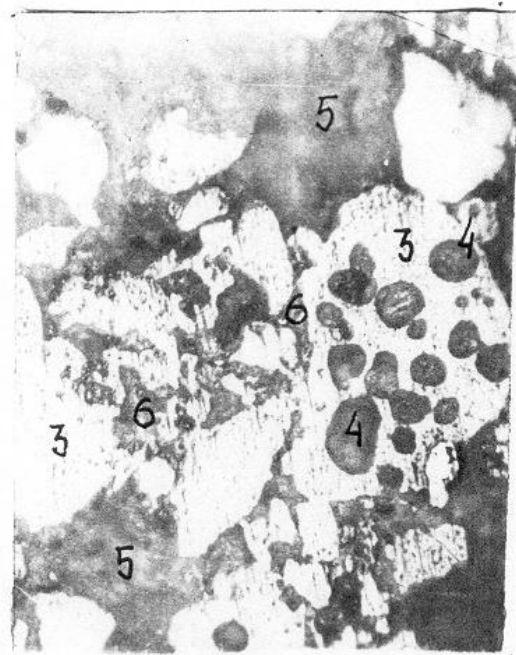
а)



б)



в)



г)



Рис. 68

Микрофотографий обожженных образцов в системе шлак-суглинок-угольная пыль. Свет отраженный, увеличение 210.
 а - $T=600^{\circ}\text{C}$; б - $T=800^{\circ}\text{C}$; в - $T=950^{\circ}\text{C}$; г - $T=1150^{\circ}\text{C}$.
 1 - зерна шлака; 2 - глинистая масса; 3 - закристаллизованные волластонитом шлаковые зерна; 4 - сферические поры в закристаллизованных шлаковых зернах; 5 - аморфизованные глинистые частицы, расположенные между шлаковыми зернами; 6 - стекло

В пробе образца, обожженного при 850°C , под микроскопом наблюдается повышение поризации и степени кристаллизации остаточного шлакового стекла с образованием одновременно двух модификаций волластонита и мелилита с преобладанием β -формы. Этот факт подтверждается усилением интенсивности рефлексов β -волластонита $d/n=2,96; 2,706; 2,46; 1,522 \cdot 10^{-10}$ м.

Кальцит при этой температуре подвержен полной диссоциации. Глинистые частички полностью аморфизовались. Наблюдается появление бесцветного стекла с показателями преломления $1,500-1,520$, свидетельствующие и появлении эвтектических расплавов. При этом закристаллизованные участки шлакового стекла локализованы в основном в местах контакта с образовавшимся расплавом.

Зерна полевого шпата подвержены трещиноватости, оксиды железа растворились в массе.

По данным микроскопических определений и рентгенофазового анализа, в интервале температур обжига $950-1050^{\circ}\text{C}$ в качестве преобладающей кристаллической фазы присутствует β -форма волластонита и мелилит с преобладанием первой. Общая степень кристаллизации шлакового стекла достигает 80%. Пористость остаточного шлакового стекла сохраняется.

Под микроскопом наблюдается увеличение содержания стеклофазы за счет изменения и остеклования полевого шпата и глинистых минералов.

Модификация кремния тридимит $N=1,490$ присутствует в виде чистых, бесцветных кристаллов, которые по-видимому в этом температурном интервале кристаллизуются непосредственно из расплава.

В небольшом количестве кристаллизуется анортит. На рентгенограмме фиксируются его основные дифракционные максимумы $d/n=3,80; 3,20; 2,648 \cdot 10^{-10}$ м.

В термообработанных образцах при 1100°C изменения незначительны. На рентгенограмме основной дифракционный максимум низкотемпературного волластонита ($2,97 \text{ \AA}$) практически сохраняет свою интенсивность, при резком падении интенсивности пиков мелилита, вызванного разложением последнего. Содержание стекла $N=1,515-1,520$ несколько увеличилось.

В проходящем свете обнаружены редкие зерна желтовато-зеленого цвета, оптически анизотропного, нередко агрегатного строения. Средний показатель светопреломления $N=1,750$. Очевидно, фаза относится к пироксену типа геденбергита.

В рассматриваемой системе куспидин существует в интервале температур $800-950^{\circ}\text{C}$.

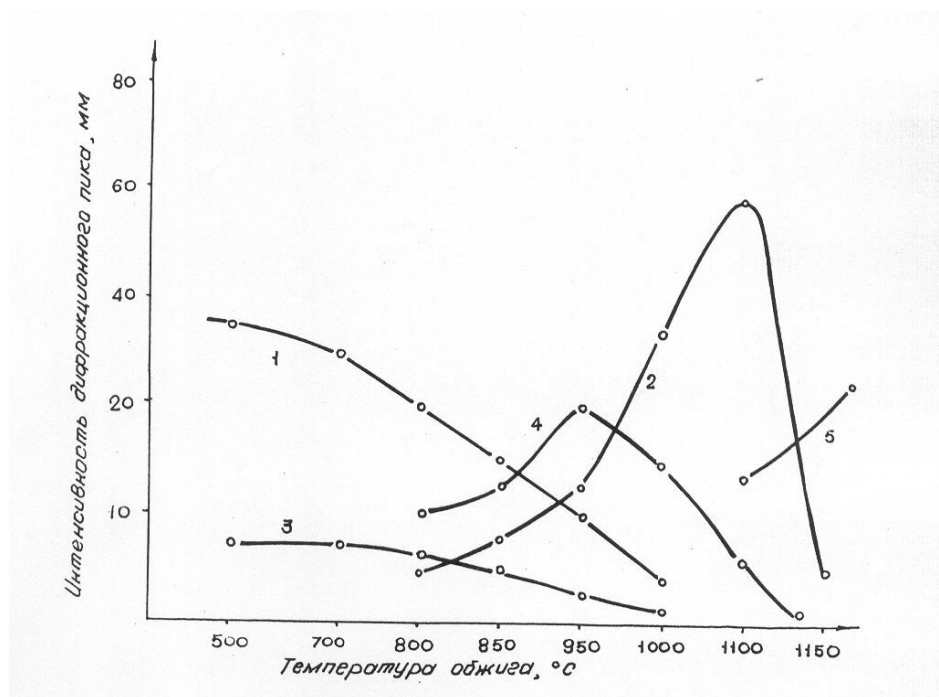


Рис. 69

Относительные изменения фазового соотношения в зависимости от температуры обжига в системе шлак-суглинок-угольная пыль

1 - кварц, 2 - β-волластонит, 3 - глинистые минералы (полевой шпат, гематит, каолинит), 4 - мелилит, 5 - α-волластонит

При подъеме температур до 1150⁰С наблюдается переход низкотемпературной формы волластонита в высокотемпературную α-форму $d/n=3,42; 3,23; 2,81; 2,455; 1,972; 1,83; 1,683 \cdot 10^{-10}$ м. Однако при этом дифракционные максимумы низкотемпературной формы волластонита сохраняются ($d/n=3,36; 2,97 \cdot 10^{-10}$ м). Следует отметить, что для кристаллических решеток β-формы волластонита характерно сохранять свое устойчивое состояние до температуры 1100⁰С. Очевидно, присутствие суглинка в рассматриваемой системе стабилизирует низкотемпературную β-форму волластонита.

Мелилит при этой температуре претерпевает разложения, что подтверждается отсутствием его рефлексов на рентгенограмме. Из кристаллических фаз в небольшом количестве присутствует анортит.

Под микроскопом (рис.33) видны значительное увеличение стеклофазы, что привели к заполнению пор шлаковых зерен.

На рис.34 приведены относительные изменения фазового соотношения в сырьевой системе шлак-суглинок-угольная пыль в интервале температур термообработки 500-1150⁰С.

5.3. Влияние температуры обжига на изменение физико-механических свойств образцов на основе разработанных составов сырьевых систем

Проходящие сложные процессы силикатообразования в керамических массах при обжиге сопровождаются усадкой или расширением и изменениями свойств изделий в широких пределах в зависимости от температуры [245].

Выявление этих зависимостей продиктовано необходимостью выбора температурных условий для получения изделий с высокими эксплуатационными свойствами.

Для исследования были выбраны те же оптимальные составы керамических масс, что и при изучении фазовых превращений рассматриваемых систем: шлак-глина-зола; шлак-суглинок-угольная пыль. Из оптимальных составов сырьевых смесей формовались образцы кубы (5x5x5 см) методом полусухого прессования. Давление прессования 15 МПа. Обжиг производили в печах с карбидокремниевыми нагревателями с выдержкой при соответствующих температурах 1 час.

Максимальная температура обжига подбиралась в зависимости от состава шихты. Изменение линейных размеров образцов оценивали по дилатметрическим кривым.

Для исследования выбрали наиболее важные эксплуатационные характеристики керамики, как прочность при сжатии, средняя плотность, водопоглощение и изменение линейных размеров обожженных образцов.

В результате анализа полученных дилатометрических кривых обнаружено, что в процессе нагрева образцы рассматриваемых систем претерпевают некоторые изменения линейных размеров.

В начальный период термообработки образцы системы ШГЗ до 550⁰С расширяются. Аналогичным образом расширяются образцы системы ШСУ. Для образцов системы ШСУ расширение происходит до температуры 567⁰С.

Результаты экспериментальных исследований приведены на рис.35-38. Как видно из рис.38 водопоглощение образцов системы ШГЗ в интервале 600-700⁰С повышается, что обусловлено увеличением их пористости, образовавшейся в процессе горения остаточного топлива, содержащегося в золе. Это подтверждается и снижением объемной массы образцов системы.

С ростом температуры от 600 до 700⁰С наблюдается незначительное повышение прочности образцов рассматриваемых систем (рис.36)

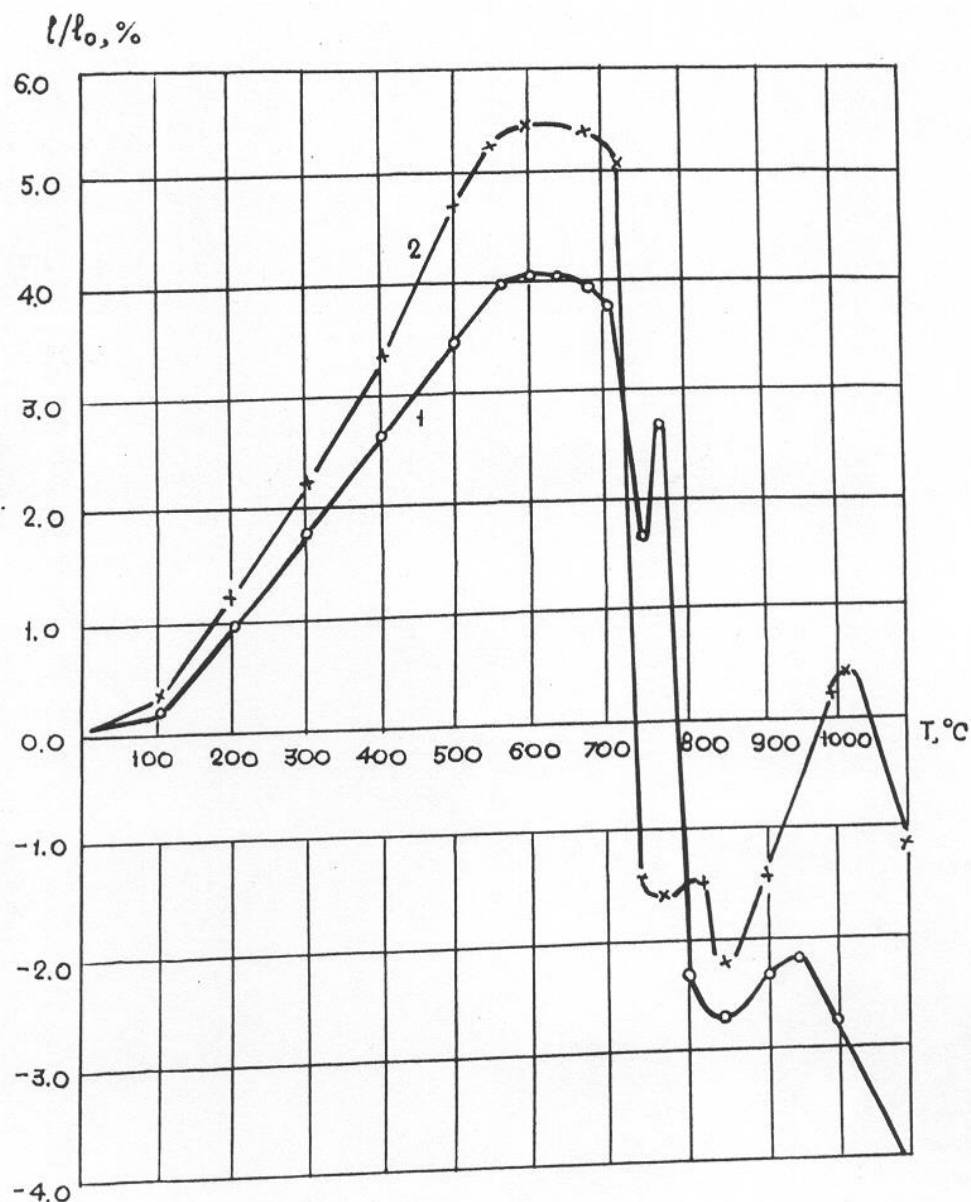


Рис. 70 Дилатометрические кривые сырьевых смесей
 1 - система шлак-глина-зола,
 2 - система шлак-суглинок-угольная пыль,

В интервале температур 555-625⁰С (ШГЗ), 567-635⁰С (ШСУ) дилатометрические кривые представлены горизонтальной “площадкой”, свидетельствующей об отсутствии каких-либо изменений линейных размеров. При подъеме температуры до 700⁰С на кривой наблюдается незначительная усадка. Фазовые изменения в указанном интервале температур дериватографически не обнаружены (), что подтверждаются рентгенофазовыми и петрографическими анализами. Структура образцов систем сложена аморфной составляющей гранулированного фосфорного шлака, сохраняющего свое рентгеноаморфное состояние и минералами глинистых компонентов. Следовательно, незначительная усадка и соответственно незначительный рост прочности образцов достигается

за счет спекания глинистых компонентов, присутствующих в составе смеси систем.

Дальнейший рост температуры от 750 до 900⁰С в системе ШГЗ и от 700 до 850⁰С в системе ШСУ приводит к снижению водопоглощения, повышению средней плотности и прочности образцов. Определяющим фактором этих изменений является процесс диффузии [150, 153]. В условиях повышения температур она обуславливает высокую активность кристаллических решеток компонентов вследствие появления вакансий на местах, ранее занятых Н₂О и СО₂.

Результаты взаимодействия дефектных кристаллов друг с другом является спекание, кристаллизация и образование кристаллов новых соединений. На dilatометрических кривых (рис. 35) в указанных интервалах температур Рис.36

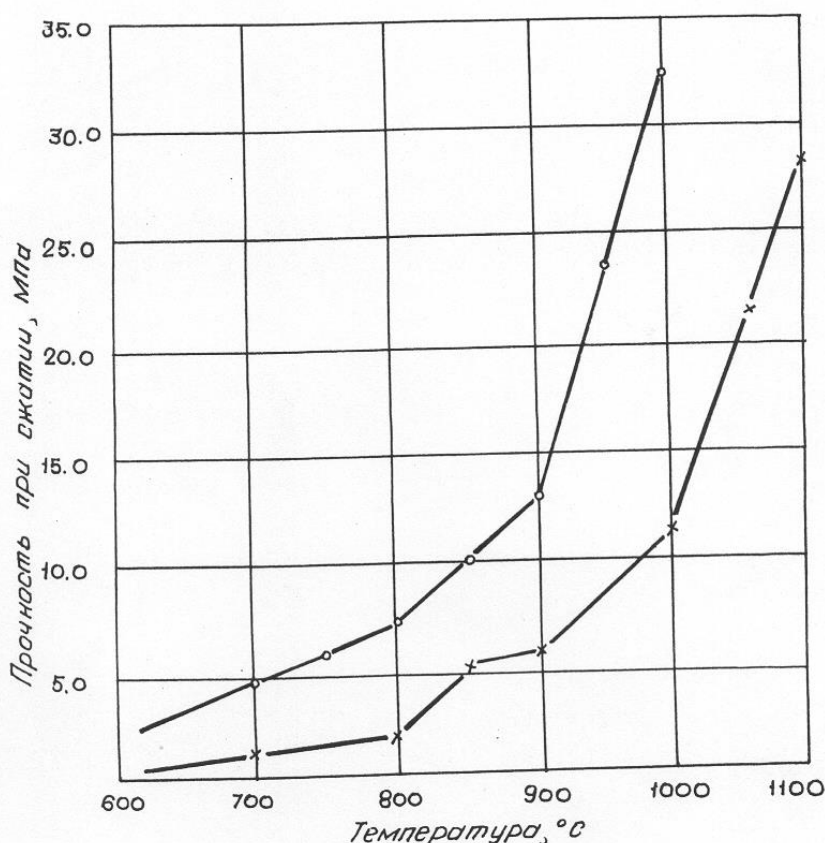


Рис 71 Изменение прочности при сжатии образцов в зависимости от температуры обжига.
1 - система шлак-глина-зола,
2 - система шлак-суглинок-угольная пыль

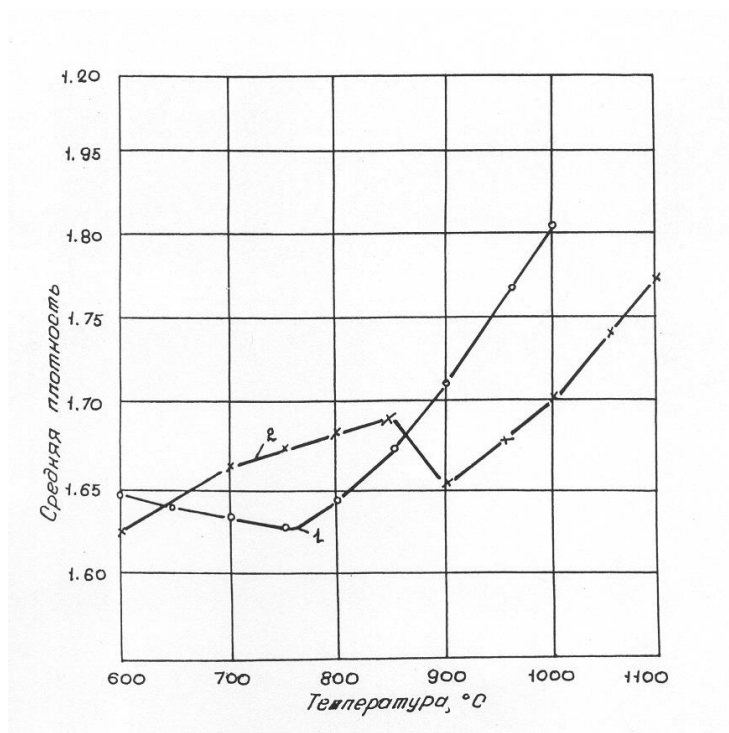


Рис.72 Изменения средней плотности керамических масс в зависимости от температуры обжига
 1 - шлак-глина-зола,
 2 - шлак-суглинок-угольная пыль

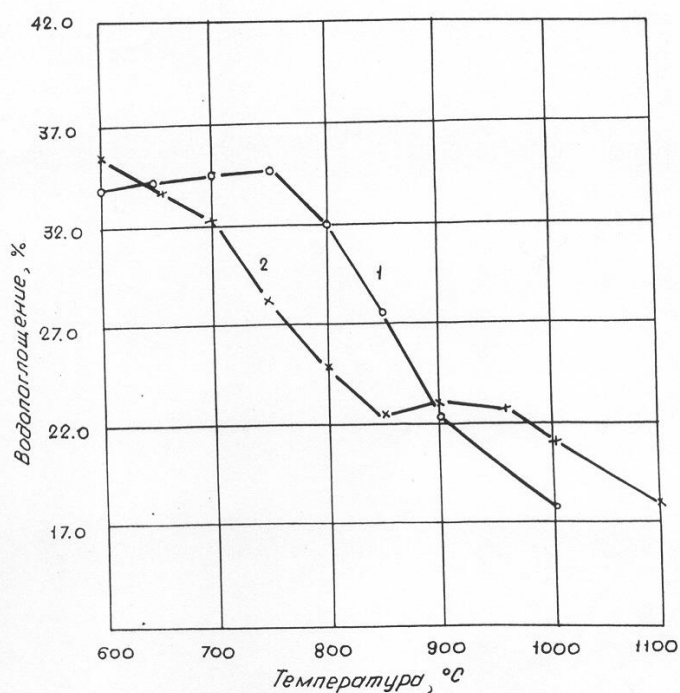


Рис. 73 Изменение водопоглощения керамических масс в зависимости от температуры обжига.
 1 - система шлак-глина-зола,
 2 - система шлак-суглинок-угольная пыль

наблюдается интенсивная усадка с последующим расширением образцов, что подтверждают наступления процессов спекания, сопровождаемые процессами кристаллизации. Кривые ДТА и результаты рентгенофазовых, а также петрографических анализов свидетельствуют о начале кристаллизации основной кристаллической фазы фосфорных шлаков β -волластонита.

В интервале температур 850-900⁰С в системах ШСУ наблюдается снижение средней плотности и повышение водопоглощения образцов. При этом интенсивность роста прочности несколько замедляется.

Как показали рентгенофазовые и петрографические анализы в системах происходит интенсивная кристаллизация фосфорных шлаков, которая препятствует контакту между частицами [247]. Одновременно происходит поризация шлакового стекла, что вызывает расширение образцов. Следовательно увеличивается пористость и водопоглощение, а средняя плотность снижается. Прочность образцов не снижается по-видимому из-за образовавшегося небольшого количества жидкой фазы.

Следует отметить, что для образцов отформованных из чистых гранулированных фосфорных шлаков в интервалах температур 950-1000⁰С и 1050-1100⁰С характерно снижение прочностных показателей, связанные со структурными процессами при их спекании. Однако в рассматриваемых системах дальнейший подъем температуры способствует повышению прочности, снижению водопоглощения образцов у всех рассматриваемых систем. Наиболее интенсивный рост прочности в системе ШГЗ наблюдается в интервале температур 900-1000⁰С, а в системе ШСУ 1000-1100⁰С.

По данным рентгенофазовых и петрографических анализов в указанных интервалах температур наблюдается наибольшая выкристаллизация волластонита, которая составляет основу структуры. Кроме того увеличивается содержание эвтектических расплавов за счет изменения и дегратации глинистых минералов. при этом пористость остаточного шлакового стекла сохраняется.

На дилатометрических кривых наблюдается интенсивная усадка, характеризующая повышение степени спекания образцов систем.

Очевидно протекает процесс растворения твердой фазы в жидкой в первую очередь, в местах контакта, в результате чего происходит дальнейшее сближение кристаллов с образованием прочных контактов. Поэтому при случае применения подшихтовочных компонентов рассматриваемых систем устраняются не только структурные изменения, обуславливающие снижение прочностных характеристик изделий при нагреве фосфорных шлаков, но и улучшаются эксплуатационные свойства изделий.

Комплекс физико-механических свойств изделий, обожженных в интервале температур наибольшей выкристаллизации волластонита представлены в табл. 25

Таблица 32. Физико-механические свойства образцов из керамических масс оптимального состава

Состав шихты систем, мас. %	Температура обжига, °С	Общая усадка, %	Средняя плотность, г/см ³	предел прочности, МПа		пористость, %	водопоглощение, %	теплопроводность Вт/м ⁰ С
				при сжатии	при изгибе			
Шлак-80								
Глина-10	950-	2,2-	1,608-	26,2-	8,6-	29,6-	17,1-	0,64-
Зола-10	1000	1,5	1,735	36,1	9,8	35,8	22,3	0,71
(ШГЗ)								
Шлак-72								
Суглинок-25	950-	0,5-	1,691-	22,5-	7,4-	31,7-	18,1-	0,95-
Угольная пыль-3	1000	1,0	1,756	27,4	8,2	38,5	22,8	0,97
(ШСУ)								

5.4. Исследование и разработка технологических параметров получения стеновой керамики из разработанных составов сырьевых систем

5.4.1. Исследование и разработка процессов подготовки сырьевых материалов

Конечные свойства изделий, получаемых по методу полусухого прессования определяется совокупностью ряда технологических факторов и процессов, в которых участвуют все составные части системы.

Для исследования этих совокупных процессов выделены их составные части: степень измельчения исходных сырьевых материалов, зерновой состав масс, степень уплотнения, давление прессования, влажность масс, температурные режимы сушки и обжига.

Исследуемая сырьевая система в естественном виде имеют разные характеристики в отношении физико-химических свойств и фракционного состава. Поэтому для получения изделий из этой сырьевой системы по керамической технологии требуется их предварительная обработка, путем помола до определенной удельной поверхности.

В процессе помола сырьевых смесей образуется весьма разнородные структурные элементы, которые трудно поддается оценке их характеристик.

С точки зрения получения плотных упаковок, практический интерес представляет получение полифракционных порошков [20].

Исходя из вышеизложенного для подбора зернового состава пресспорошков из сырьевой композиции использовали известное уравнение Андреасана:

$$X_i = (d_i / D)^n * 100\%$$

где X_i - суммарный выход фракций, %

D - максимальный размер зерна в данной системе

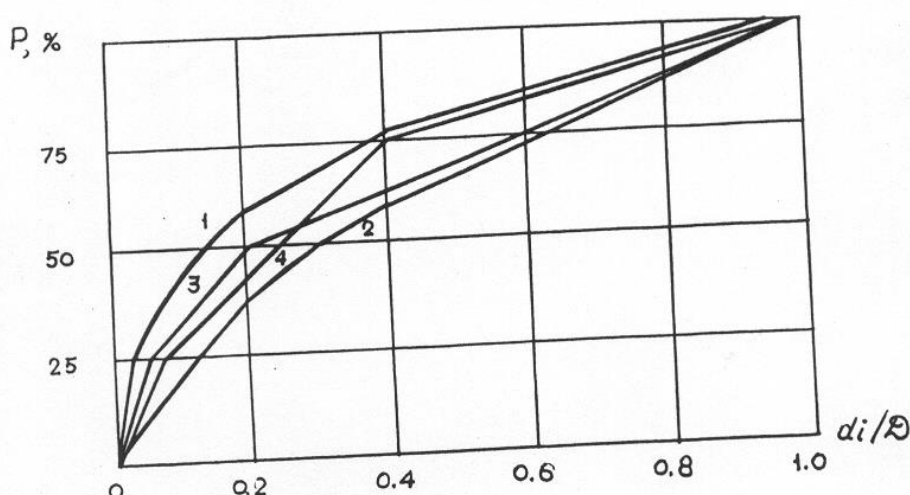


Рис. 74 Интегральные кривые по уравнению Андреасана:
1 - нижняя граница $p=0,5$; 2 - верхняя граница $p = 0,3$,
3 - зерновой состав смеси прошедшие через сито 0,315,
то же через сито 0,63

p - показатель степени зависящий от ряда факторов (формы зерен, взаимного сцепления, условия осуществления упаковки) и определяемый экспериментально .

Согласно этого уравнения, независимо от вида степенной функции можно благоприятную область интегральной кривой, соответствующей $p=0,3$ и $p=0,5$ (рис.39), при котором обеспечивается высокие плотности упаковки. При этом сохраняется полифракционность зернового состава смеси, в многих случаях можно получить непосредственно в процессе измельчения материалов.

Для получения пресспорошков полифракционного состава сырьевую систему шлак-глина-зола и шлак-суглинок-угольная пыль раздельно размалывали в лабораторной шаровой мельнице и готовились четыре партии порошков, которые полностью прошли через сито 0,9; 0,63; 0,315; 0,14.

Анализ зернового состава этих пресспорошков и нанесение их на график показали, что кривые распределения порошков прошедшие через сито 0,63 и 0,315 располагаются между интегральными кривыми.

Таблица 33. Гранулометрический состав этих порошков представлены в табл.

Порошки прошедшие через сито	Размер частиц, мм			
	0,4-0,5	0,2-0,3	0,08-0,1	менее 0,08
0,63	20-25	50-65	5-15	остальное
0,315		60-70	20-25	остальное

Однако получение пресспорошков на помольных оборудованьях требует значительных энергетических затрат, что приведет к повышению себестоимости продукции.

Поэтому возникает острая необходимость в получении пресспорошков с наименьшими временными и энергетическими затратами. Этого можно достичь совмещением некоторых технологических приемов и некоторым снижением удельной поверхности, получаемого пресспорошка.

Для достижения поставленной цели проведены исследования процессов помола и формования в рассматриваемых сырьевых системах.

На начальном этапе, чтобы избежать раздельного помола каждого компонента сырьевой системы исследовались влияние совместного помола на длительность процесса и на комплекс формовочных свойств масс.

В исследуемых сырьевых системах совместному помолу подвергались только шлак+глина и шлак+суглинок, а зола ТЭЦ и угольная пыль использовались без измельчения и добавлялись непосредственно в процессе приготовления шихты.

Для помола сырьевых материалов использовали лабораторную шаровую мельницу.

Соотношение размалываемого сырья к мелющему телу принимали постоянным и составляло 1:2 по массе.

Сырьевые материалы сначала высушивали в сушильном шкафу до испарения свободной влаги, затем дозировались согласно разработанным составам и загружались в мельницу.

Для сравнительных анализов помол сырьевых материалов и дальнейшие испытания формовочных свойств проводились на образцах полученных раздельном так и совместном помолом.

Контрольные испытания проводились через каждые 30 мин помола.

В качестве критерия, определяющих формовочные свойства сырьевых систем принимали плотность сырца и сырцовую прочность отформованных образцов.

Формовочную влажность и давление прессования принимали постоянным, и составляло 9,0% и 15,0 МПа соответственно.

На рис. 75-77 приведены результаты проведенных исследований.

Как показывает эти результаты на начальном этапе, значения сырцовой прочности и плотности образцов незначительный, как и в раздельном, так и в совместном помолах.

При увеличении длительности помола от 120 до 150 мин наблюдается рост сырцовой прочности и плотности сырьевых систем. При этом значения сырцовой прочности и плотности сырца образцов, полученных совместным помолом выше на 8-10%.

Дальнейшее увеличение длительности помола до 210 мин разница плотности сырца и сырцовой прочности образцов, полученных раздельным и совместным помолом, постепенно сокращается и составляет около 5-6%.

По-видимому процесс гомогенизации порошков стабилизируется в связи с ростом их удельной поверхности.

Но все же показатели упаковки образцов полученных совместным помолом остается несколько выше чем у сравниваемого.

Если рассмотреть показатели упаковки в разрезе рассматриваемых систем то показатели сырцовой прочности и плотности сырца в системе шлак-суглинок-угольная пыль имеет более низкие значения чем в сырьевой системе шлак-глина-зола. Очевидно, при этом значительную роль играют и шихтовый состав масс.

С целью выяснения влияния длительности раздельного и совместного помола на изменения физико-механических свойств термообработанных образцов проведены экспериментальные работы по исследованию их взаимосвязи.

Для решения поставленной задачи из сырьевых смесей систем полученных раздельным и совместным помолом с соответствующей длительностью, формировались образцы куба (5х5х5 см) и обжигались в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями. максимальную температуру обжига принимали 1000⁰С.

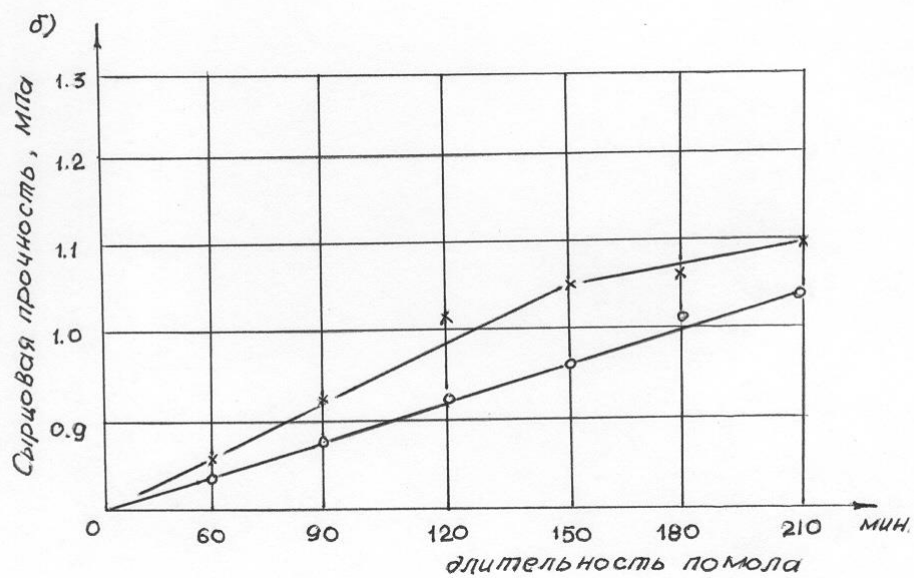
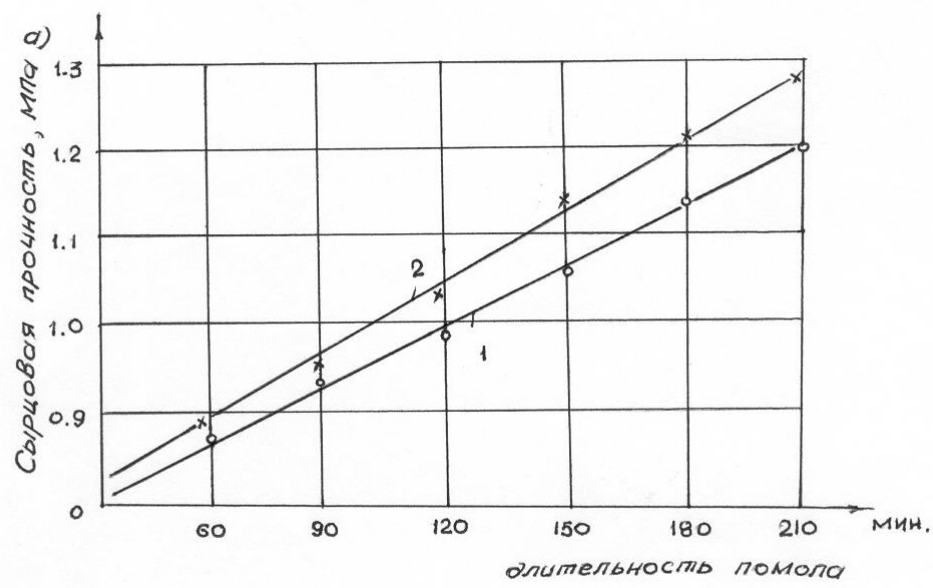


Рис.75 Изменения сырцовой прочности образцов при раздельном и совместном помоле сырьевых смесей
 а - система шлак-глина-зола, б - система шлак-суглинок-угольная пыль,
 1 - раздельный помол, совместный помол

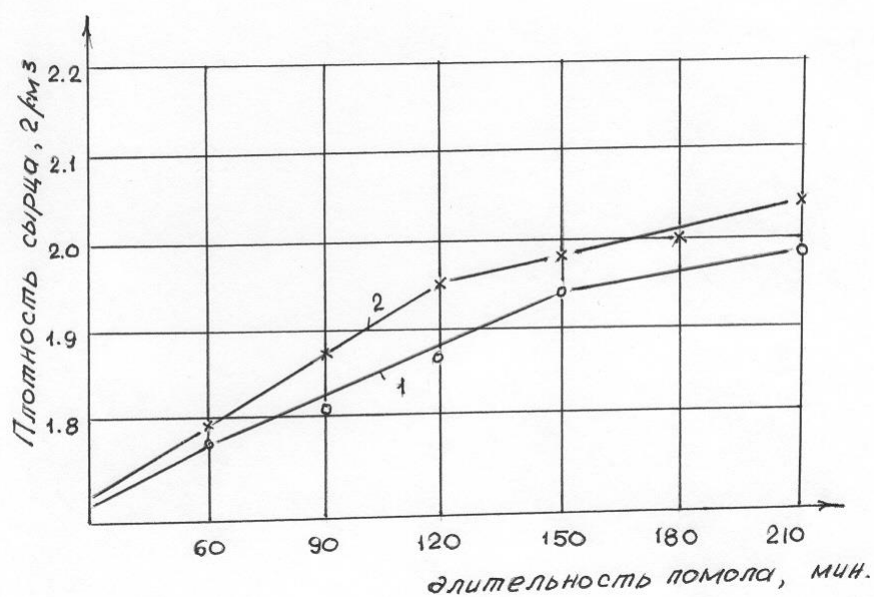
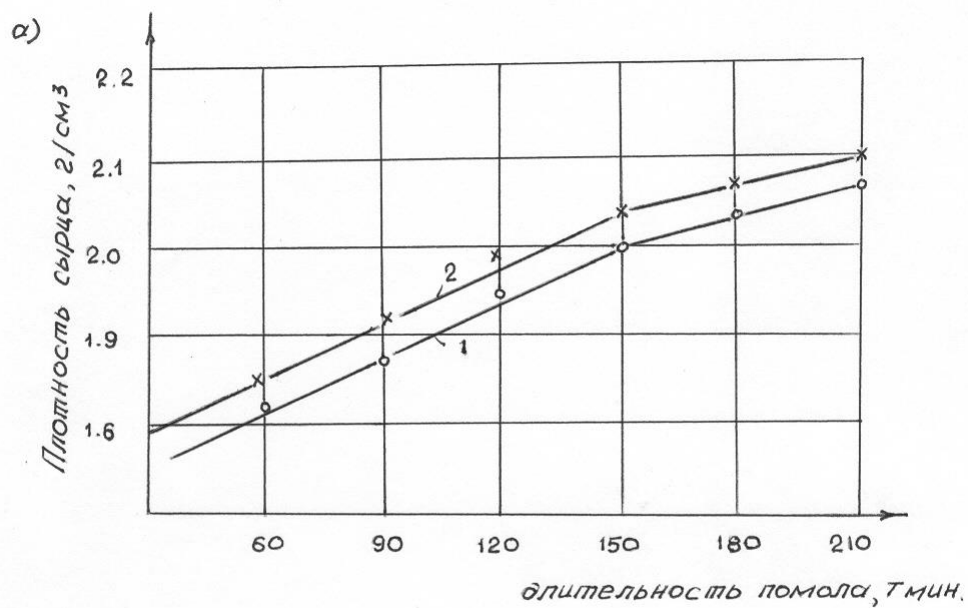


Рис. 76 Изменения плотности сырка при раздельном и совместном помоле сырьевых смесей
 а - система шлак-глина-зола, б - система шлак-суглинок-угольная пыль,
 1 - раздельный помол, 2- совместный помол

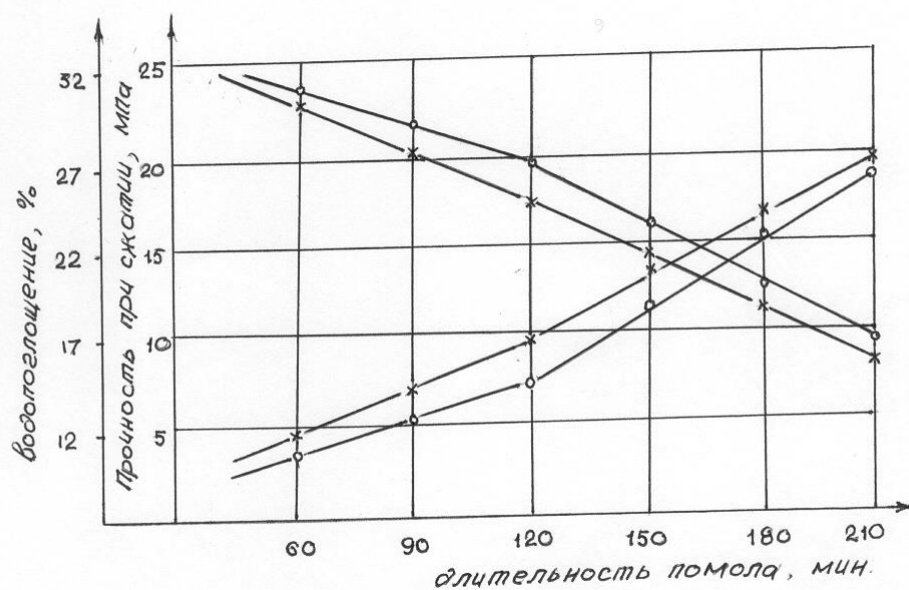
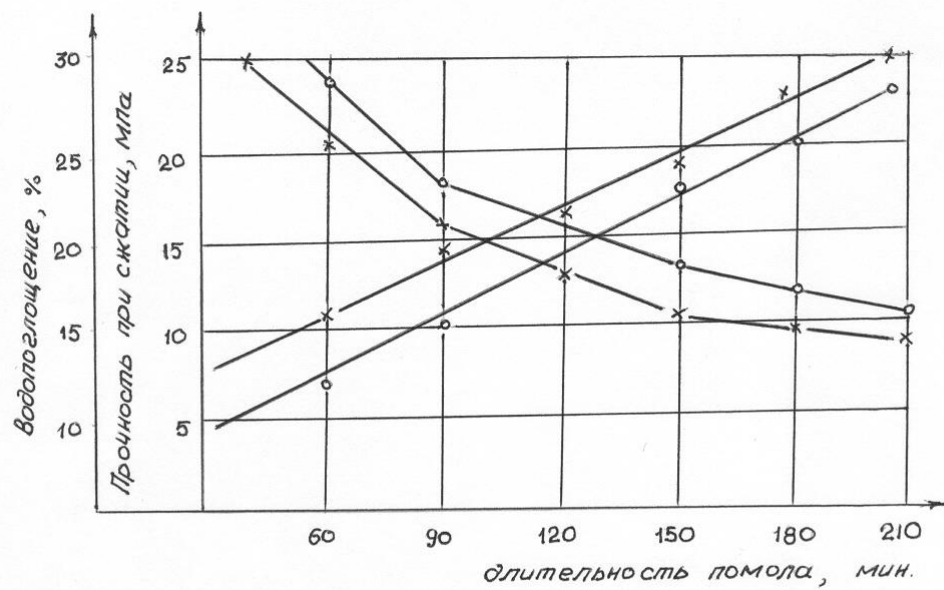


Рис. 77 Изменения прочности при сжатии и водопоглощении при раздельном и совместном помоле. Температура обжига 1000°C
 а - система шлак-глина-зола,
 б - система шлак-суглинок-угольная пыль,
 1 - раздельный помол, 2- совместный помол

а)



б)

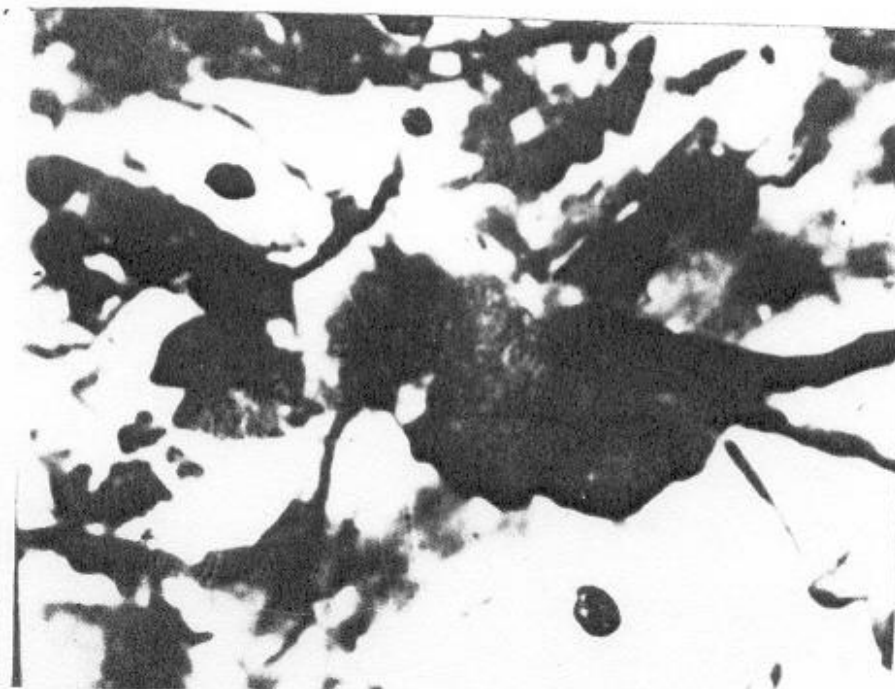


Рис. 78

Микрофотографии обожженных образцов
при температуре 1000°C (совместный помол)
а - система шлак-глина-зола,
б - система шлак-суглинок-угольная пыль

В качестве критерия, определяющих физико-механические свойства термообработанных образцов принимали прочность при сжатии (МПа) и водопоглощения (%).

Результаты проведенных исследований показаны на рис. 77

Полученные результаты показывают, что с увеличением длительности помола наблюдается рост прочности при сжатии и снижение показателей водопоглощения. В начальном этапе при длительности помола от 60 до 120 мин. рост прочности составляет: в сырьевой системе шлак-глина-зола от 3,0 до 7,0 МПа при раздельном помоле и 3,0 до 10,0 МПа при совместном помоле; в сырьевой системе шлак-суглинок-угольная пыль от 2,5 до 5,0 МПа при раздельном помоле от 2,5 до 9,0 МПа при совместном помоле.

Дальнейшее увеличение длительности помола сопровождается также ростом прочности и снижением показателей водопоглощений. При этом прочностные показатели образцов полученных совместным помолом оказались выше на 20-25 %.

В микроструктуре (рис.78) образцов четко наблюдается взаимное проникновение микрочастиц шлака с глинистыми частицами, тогда как в микроструктурах образцов полученных раздельным помолом такого не наблюдается.

По-видимому, в процессе совместного помола, параллельно с разрушением первичных структур происходит некоторое сцепление разнородных частиц путем взаимного проникновения в структуру. В результате, полученный пресспорошок обладает определенной активностью к формованию и термообработке. Подтверждение тому служат полученные экспериментальные данные.

5.4.2. Исследования и подбор технологических параметров на стадии формования.

При решении поставленной цели в производственных условиях задача усложняется запрессовкой воздуха на стадии прессования изделий. Поэтому при прессовании необходимо полнее удалять воздух, который препятствует образованию контактов между частицами. Так одним из путей уменьшения количества запрессованного воздуха является некоторое укрупнение зернового состава прессуемого порошка, так как из мелкозернистой массы воздух удаляется труднее. Кроме того, высокодисперсный материал при заполнении пор скелета упаковывается в них менее плотно, снижают общую упаковку в прессовках, вызывает дополнительную внутреннюю трещиноватость и ведет к понижению прочности при последующем обжиге изделий.

В этой связи при подборе оптимального зернового состава в исследуемых сырьевых смесях исходили из представления о системах трехступенчатого типа.

Согласно этого принципа разработанные составы керамических масс условно разделены на три функции: крупная фракция (частицы размером 3,0 - 0,315), средняя фракция (0,315-0,14 мм), тонкая фракция (0,14), при определен-

ном соотношении которых предполагается достигнуть минимальной запрессовки воздуха и получить качественный полуфабрикат.

Средняя и тонкая фракция керамической массы образуется непосредственно при помоле в шаровой мельнице, а содержание крупной достичь используя гранулированный фосфорный шлак в немолотом виде.

Поиск оптимального зернового состава систем осуществляли путем варьирования соотношений крупных, средних и тонких фракций.

За критерий максимальной уплотняемости принимали плотность прессовых и сырцовую прочность свежесформованных образцов кубиков (5х5х5). Результаты проведенных исследований представлены на рис.80.....

Как видно на рис..79 увеличение содержания крупной фракции шлака соответственно снижению средней фракции до некоторой степени повышает плотность сырца и сырцовую прочность образцов рассматриваемых систем.

В системе шлак-глина-зола наибольшая плотность и прочность сырца достигается при содержании крупной фракции 30-50% и соответственно 50-30% средней фракции шлака. Дальнейшее содержание крупной фракции с уменьшением средней, наблюдается резкое снижение значений плотности сырца и показателей сырцовой прочности образцов системы. Очевидно при этом соотношение количество средней фракции и тонкой фракции недостаточно для заполнения пор, образующихся между крупными зернами шлака. Этим и обусловлено снижение плотности и соответственно прочности сырца образцов.

Аналогичные изменения формовочных свойств образцов происходят и в системе шлак-суглинок-угольная пыль. Однако следует отметить, что для этой композиции максимальные значения плотности и прочности сырца зафиксировано при содержании крупных и средних фракций 20-30% 50-60% соответственно. При этом образцы обладают сравнительно высокими показателями изучаемых свойств, чем в системе шлак-глина-зола. Это обусловлено прежде всего тем, что относительно повышенное содержание глинистых компонентов в рассматриваемых системах повышает степень связанности частиц шлака и обеспечивает плотную укладку зерен уже при низких содержаниях крупной фракции шлака.

Согласно данным проведенных исследований составлены диаграммы оптимального фракционного состава сырьевых систем (рис...80.), при которых достигаются удовлетворительные значения плотности и прочности сырца.

Определенная степень уплотнения сырьевых смесей систем является необходимым условием получения требуемой сырцовой прочности полуфабриката, позволяющей осуществлять различные производственные опера

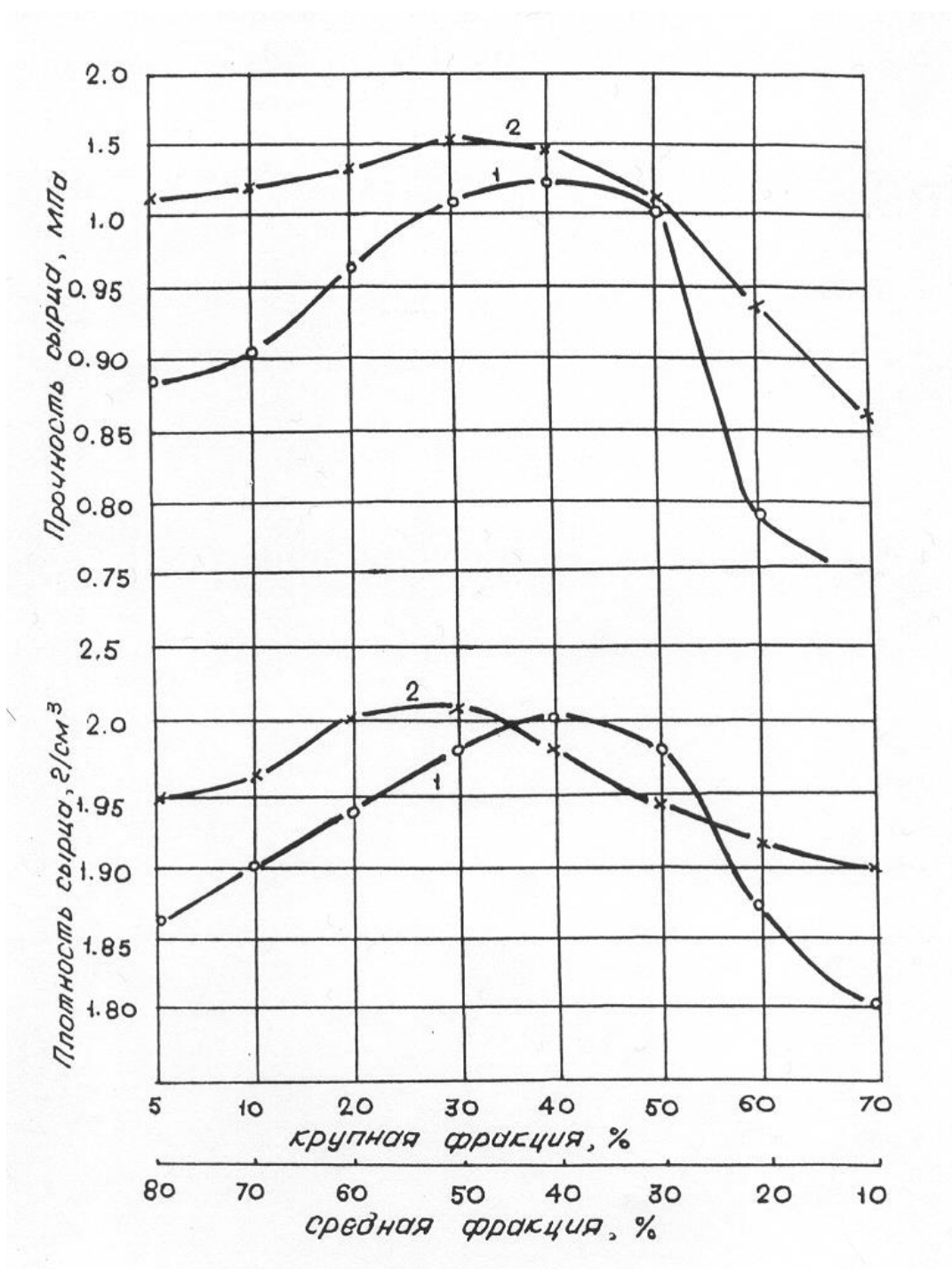


Рис. 79 Зависимость формовочных свойств керамических масс от соотношения крупной и средней фракции
а - система шлак-глина-зола,
б - система шлак-суглинок-угольная пыль,

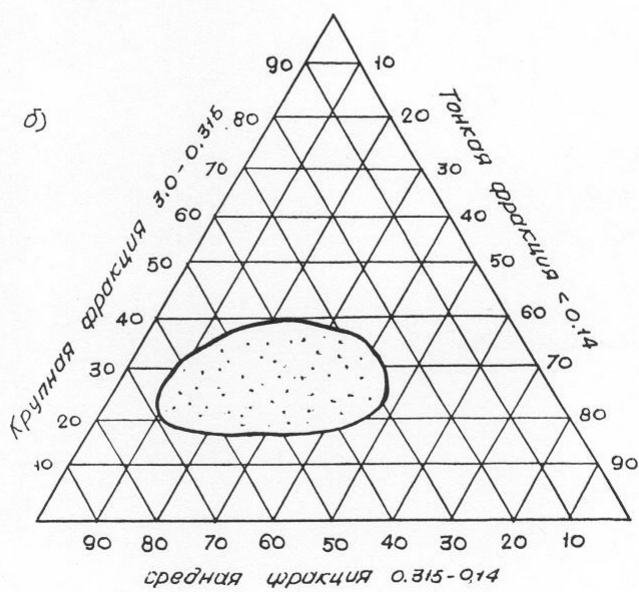
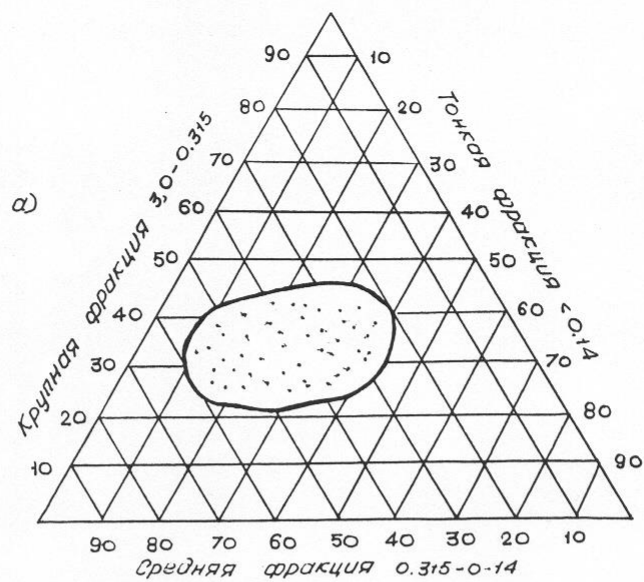


Рис.80

Диаграмма оптимального фракционного состава сырьевых систем

а - система шлак-глина-зола

б - система шлак-суглинок-угольная пыль

ции (садка на вагонетки, транспортировка). Доминирующими факторами, определяющими степень уплотнения, являются давление прессования и формовочная влажность прессуемой массы. В этой связи изучение зависимости степени уплотнения и сырцовой прочности полуфабриката от прессового давления и влажности масс имеют первостепенное значение в теории и технологии прессования порошковых масс.

Результаты экспериментальных исследований по изучению вышеуказанных зависимостей для рассматриваемых систем показаны на рис...81

Как свидетельствуют полученные данные, рост сырцовой прочности образцов систем на начальных стадиях прессования происходит более интенсивно, чем при более высоких давлениях прессования. Так, 65-70% от достигаемой сырцовой прочности набирается при увеличении давления прессования от 5 до 15 МПа, 20-30% в интервале прессования 15-20 МПа и 5-10% при давлении прессования 25-30 МПа.

Указанное свидетельствует о наличии трех стадий в процессе сжатия пресспорошков рассматриваемых систем. Поэтому процессы, происходящие при сжатии пресспорошков рассматриваемых систем, требуют объяснения качественных характеристик и последовательности.

На первой стадии происходит “автономное” поведение частиц и их перемещение преимущественно в направлении действия прессующего усилия с заполнением относительно крупных пор. Интенсивное уплотнение при небольших давлениях происходит с разрывом контактов, но почти без деформации структурных элементов /20-21/. По данным /19/ важнейшей особенностью начальной стадии прессования является упорядочение расположения частиц с увеличением координационного числа, т.е. контактов каждой частицы.

На второй стадии происходит дальнейшее взаиморасположение тонких и средних частиц между крупными зернами шлака, характеризующееся значительным уменьшением автономности, преобладанием местной пластической деформации на контактах.

Третья стадия происходит при фиксированных контактах и в преобладании пластической деформации во всем объеме частиц. Поэтому дальнейшее увеличение давления прессования повышает степень деформации структурных элементов, выражаемую разрушением отформованных образцов. Поэтому на данной стадии наблюдается незначительный рост сырцовой прочности.

Последовательность этих стадий и происходящих процессов при сжатии дополнительно подтверждается и изменением степени уплотнения сырьевых смесей рассматриваемых систем рис...81 на начальной стадии прессования 5-15 МПа степень уплотнения составляет 78-80% от соответствующего коэффициента сжатия при давлении прессования 30 МПа. Для второй и третьей стадии прессования степень постадийного уплотнения систем составила соответственно 12-15% и 3-7%.

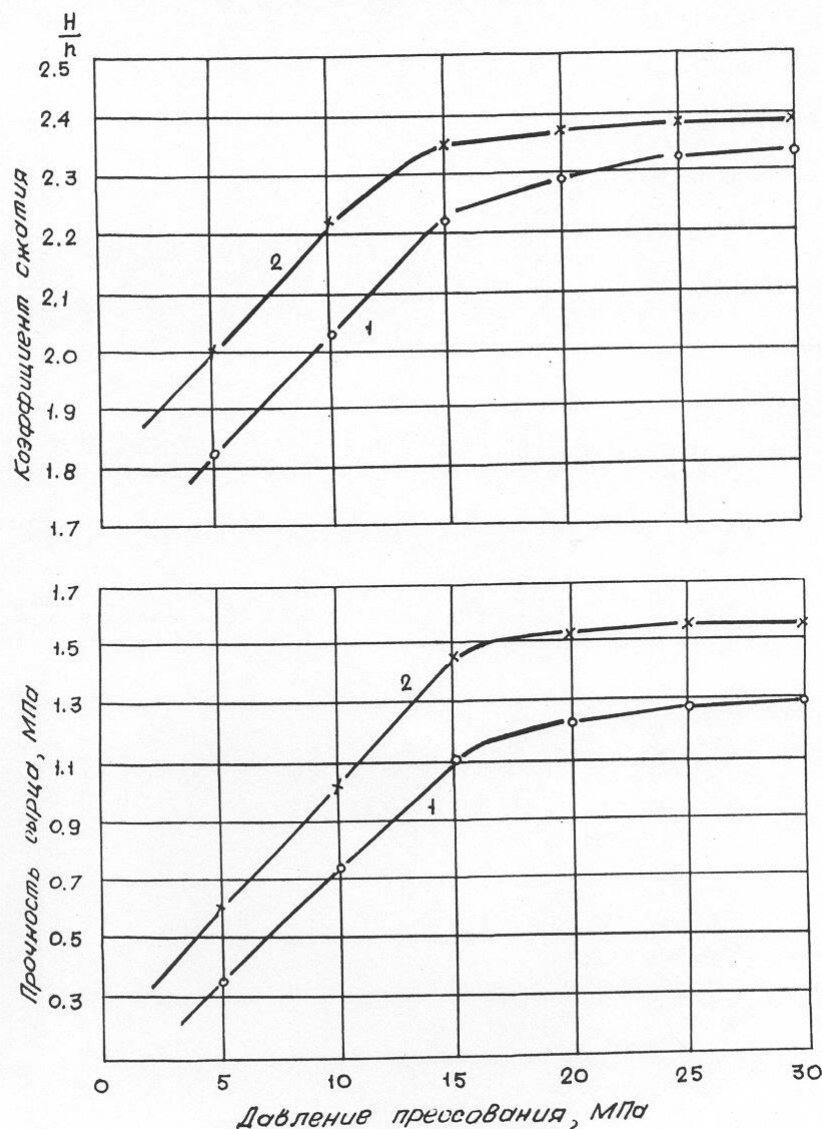


Рис.81 Компрессионные кривые сырьевой прочности и степени уплотнения сырьевых смесей
 1 - система шлак-глина-зола,
 2 - система шлак-суглинок-угольная пыль,

Как известно, показатели упаковки пресс порошков значительно изменяются в зависимости от их влажности [248-252,253]. Она оказывает определенное влияние как на технологические процессы, так и на свойства полуфабриката.

Поэтому с целью определения оптимальной формовочной влажности для сырьевых смесей систем изучалось влияние влажности на сырьевую прочность полуфабриката отформованных при фиксированном давлении прессования. Давление прессования для рассматриваемых систем составило 15 МПа.

Результаты экспериментальных исследований приведены на рис...82 По характеру изменения сырьевой прочности образцов систем от содержания воды можно разделить на три характерных участка. Снижение содержания воды от 10% до 6% способствует некоторому росту увеличения прочности сырца.

Дальнейшее снижение влажности приводит к резкому падению сырцової прочности, связанному с недостатком связующего эффекта воды.

Повышение содержания воды более 10% приводит к равномерному снижению показателей прочности сырца. Обусловлено это тем, что присутствие воды в составе смеси в повышенном содержании оказывает экранизирующее действие, тем самым снижает силы притяжения между частицами.

Максимальные значения сырцовой прочности наблюдаются при содержании воды, при котором масса воды не подвергается отрицательному влиянию недостатка и избытка влаги.

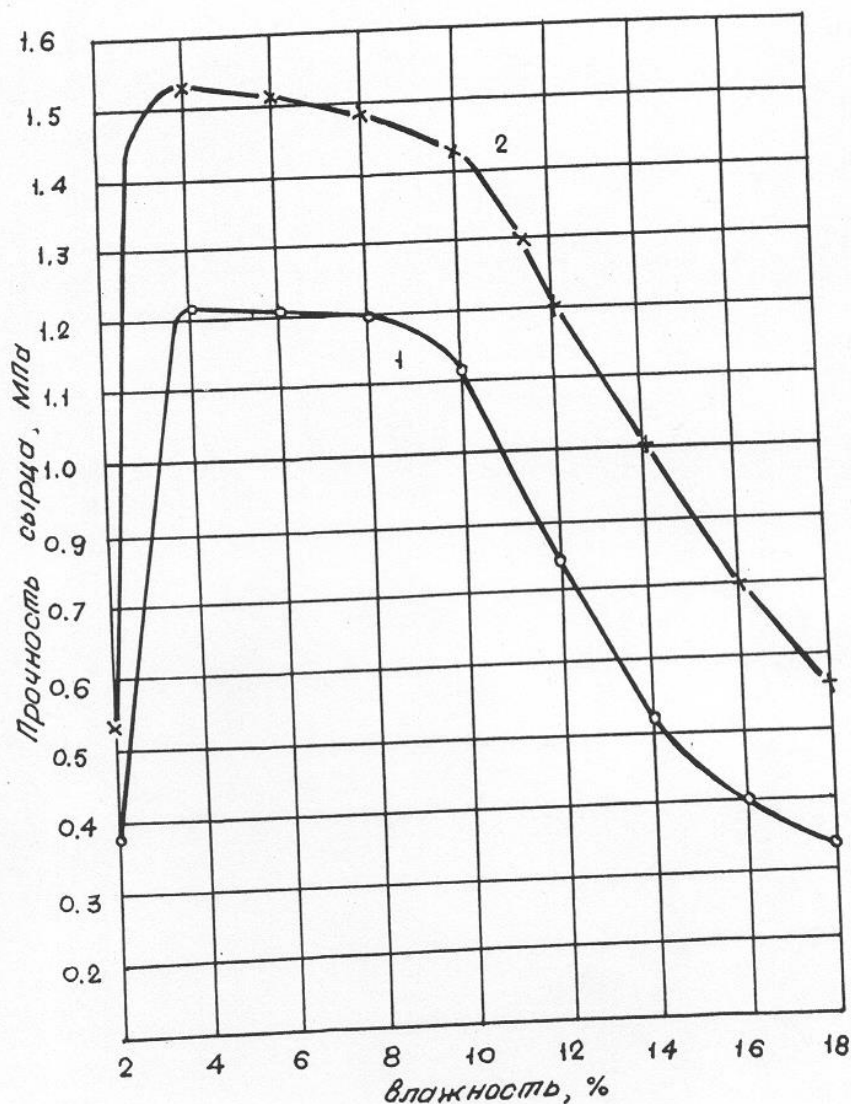


Рис.82

Зависимость сырцовой прочности образцов от влажности
а - система шлак-глина-зола,
б - система шлак-суглинок-угольная пыль,

5.4.3. Исследование технологических параметров сушки и обжига изделий.

Низкая формовочная влажность и низкие показатели коэффициента чувствительности в сырьевых системах шлак-глина-зола и шлак-суглинок-угольная пыль, предполагает проведение процесса сушки по скоростному режиму.

Скоростные режимы сушки кирпича определяются такими условиями, которые позволяют при наименьших затратах времени и энергии высушить изделия при сохранении их качества.

Для разработки скоростных режимов сушки сконструирована сушильная установка (рис.83.).

Состоящая из сушильной камеры, камеры для нагревания воздуха, вентилятора низкого давления и воздухопроводов. Влажность воздуха в сушилке фиксировались с помощью психрометров. Скорость движения воздуха определялась с помощью пневмометрической трубки, установленной на прямом участке воздуховодной трубки. Показания пневмометрической трубки выверялись по показанию анометра путем измерения скорости воздуха в самой сушильной камере.

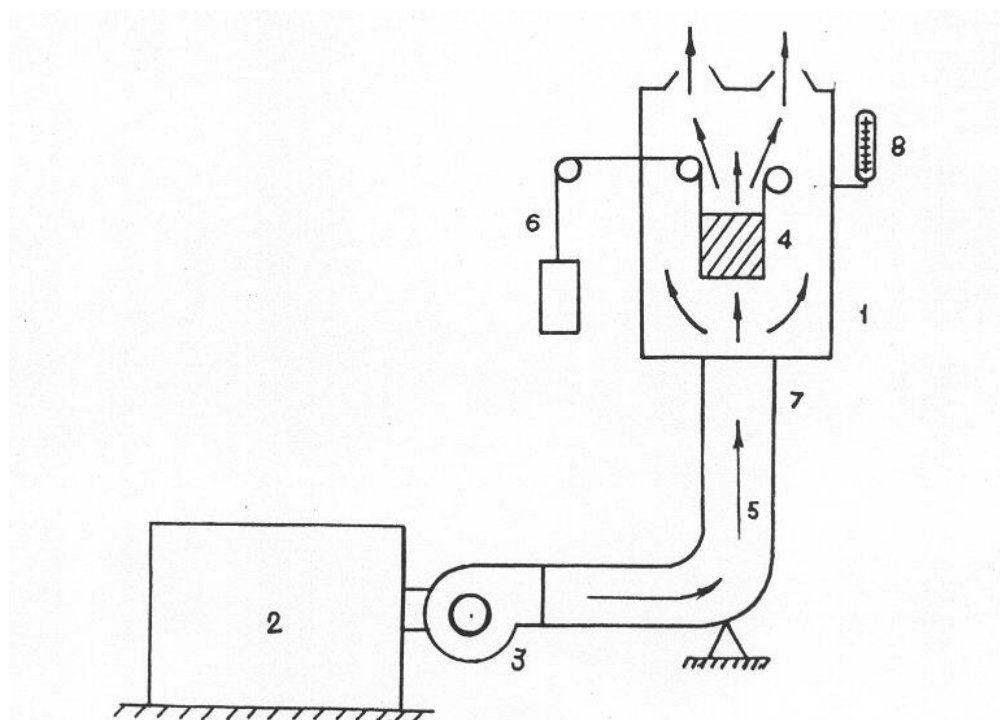


Рис.83 Схема установки для определения режима сушки.
1 - сушильная камера, 2 - камера для нагревания воздуха,
3 - вентилятор низкого давления, 4 - испытуемый образец, 5 - направление движения теплоносителя,
6 - устройство для определения потери влаги, 7 - шибер для регулирования скорости теплоносителя,
8 - психрометр

В качестве образцов были использованы кубы размером 50х50х50мм.

Наиболее интенсивное влияние на процесс сушки кирпича оказывает температура теплоносителя.

Для установления зависимости температуры теплоносителя на динамику процесса сушки была выбрана следующие значения температур: 75, 100, 150⁰С. Скорость движения теплоносителя принимали равным $v=1,0$ м/сек, что максимально приближен к производственным условиям.

При результатах испытаний построены кривые сушки (рис.84.).

При анализе кривых сушки установлено, что продолжительность сушки сокращается пропорционально от повышения температуры теплоносителя.

Для сырьевой системы шлак-глина-зола время сушки при $t=75^0\text{C}$ составляет 3,0 часа а при увеличении температуры теплоносителя до 150⁰С срок сушки составляет 2,0 часа.

При этих же условиях в системе шлак-суглинок-угольная пыль продолжительность сушки составляет 3,5 часа (75⁰С) и 2,5 часа (150⁰С).

Таким образом, полученные результаты показывают, что при заданных параметрах возможно проведение бездефектной сушки за 2,0-3,0 часа в системе шлак-глина-зола и 2,5-3,5 часа в системе шлак-суглинок-угольная пыль.

При проектировании ресурсосберегающих технологии термической обработки, кроме традиционного пути интенсификации процессов могут использоваться нетрадиционные факторы [106].

Для обеспечения минимально-возможных затрат тепла и энергии при термической обработке керамики могут использоваться различные способы, например совмещение эндо- и экзотермических реакции, максимальное использование теплоты и химического потенциала материальных потоков, удаляющихся из реакционной зоны [106].

Взаимодействие в смеси твердых реагентов при высокотемпературном нагревании является сложным процессом, состоящим из комбинации более простых явлений. К их числу относят: разрыхление кристаллических решеток и увеличение числа дефектов в них; рекристаллизацию, в частности перестройку кристаллических решеток вследствие полиморфных превращений; появление и разрушение твердых растворов; спекание; плавление и растворение твердых фаз в расплаве; кристаллизацию твердых фаз из расплава; возгонку; диссоциацию, химические реакции [106].

При разработке технологического процесса важно знать, какие реакции будут протекать при переработке выбранного сырья и насколько глубоко проходит основная реакция, обеспечивающая получение заданных свойств керамики и силикатов.

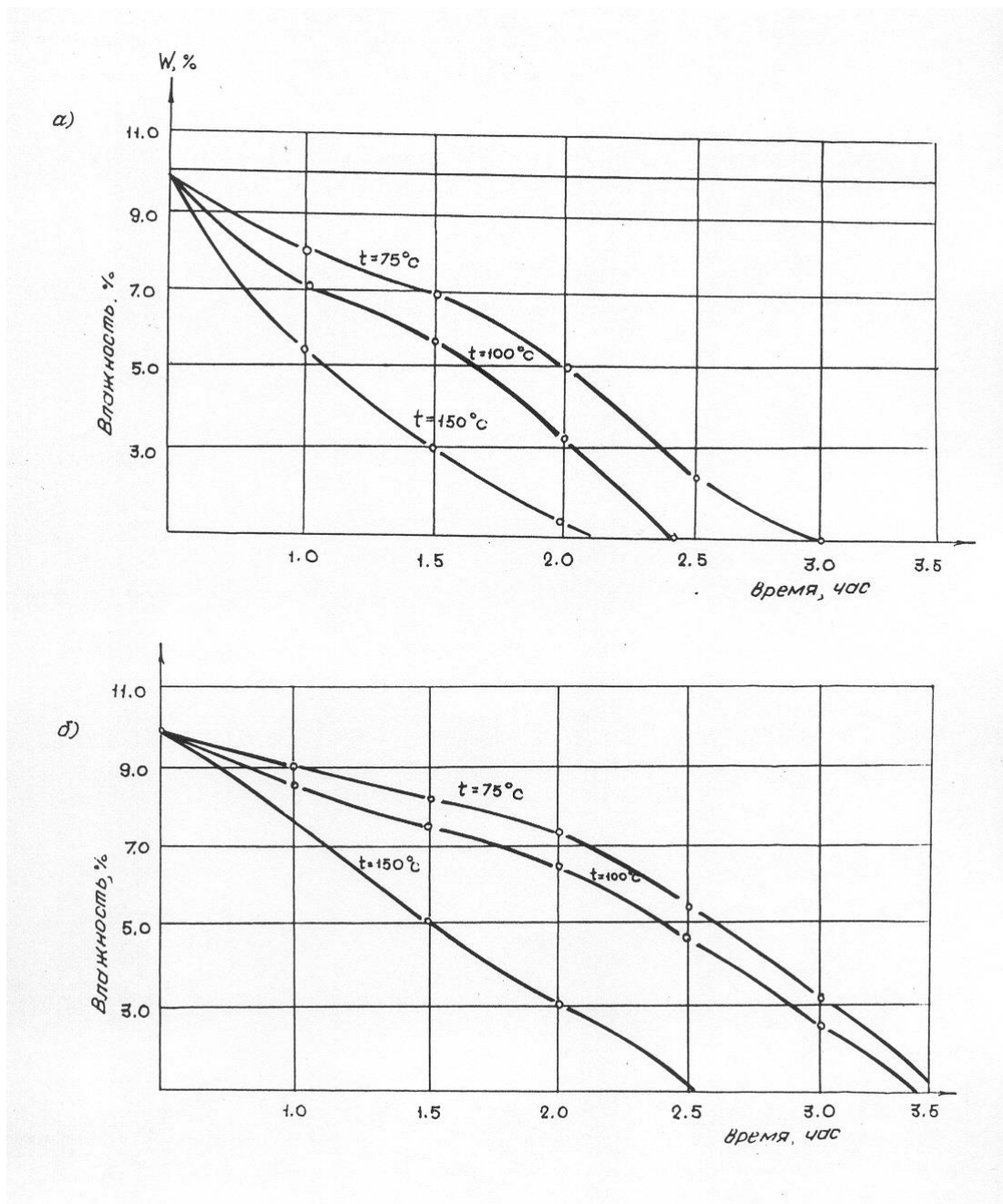


Рис.84 Зависимость продолжительности сушки от температуры теплоносителя
 а - система шлак-глина-зола
 б - система шлак-суглинок-угольная пыль

Определяя изменение изобарно-изотермического потенциала (энергия Гиббса) для реакции, которые протекают в рассматриваемом процесса, и сравнивая их, устанавливают термодинамический наиболее вероятную реакцию изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG либо рассчитывают, либо определяют на основе экспериментальных данных. Для расчета используют

$$\Delta G = \sum (n_i * \Delta G_i)_k - \sum (n_i * \Delta G_i)_H \quad (25)$$

где n_i - число молей компонента i , участвующего в реакции; ΔG_i - изменение изобарно-изотермического потенциала компонента i .

Из уравнения (1) следует, что величина ΔG представляет собой разность изобарно-изотермических потенциалов при образовании из простых веществ конечных продуктов и исходных реагентов.

При определении ΔG на основе экспериментальных данных обычно исходят из теплового эффекта реакции, найденного опытным путем.

Для этого пользуются уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (26)$$

где ΔH - тепловой эффект реакции; ΔS - изменение энтропии при реакции.

По мнению [182] ориентированное представление о значении ΔG и, следовательно, о вероятности той или иной реакции, протекающей при определенной температуре, можно получить на основе теплового эффекта реакций: чем более экзотермична реакция при данной температуре, тем вероятнее реакция.

С целью наиболее полного использования сырья желательно вести технологический процесс в таких условиях, чтобы получить наиболее высокую степень превращения исходного вещества. Поэтому большой практический интерес представляет установления влияния различных факторов на равновесие системы, а также разработка приемов, позволяющих сдвинуть равновесие в сторону образования заданных материалов.

Поэтому основными факторами регулирующие и влияющие на равновесие химических реакций в термических условиях являются температура, давление и концентрация реагирующих веществ. Эти параметры обычно и используют в заводских условиях для сдвига равновесия в желаемую сторону.

Согласно принципа Ле-Шателье используя функциональные зависимости экзотермических и эндотермических реакции а также изменением давления можно регулировать в заводских условиях равновесие химических реакции и одновременно максимально повышать возможную степень использования сырья.

Для установления оптимальных технологических условий необходимо одновременно учитывать как термодинамические, так и кинетические факторы.

Исследователями [83] предложено множество кинетических уравнений для разных видов обжига. Однако в разных процессах, а также на разных стадиях и при неодинаковых условиях протекание одного и того же процесса могут иметь силу различные кинетические закономерности.

Принятые при их выводе упрощения и допущения не позволяют априорно решать вопрос о степени их пригодности для конкретных систем и условий.

По этому изучение кинетики обжига применительно к выбранной сырьевой смеси приходится определять экспериментально исходя из общих теоретических соображений.

По этому для исследования и разработки технологических режимов обжига изделий сконструирована экспериментальная установка (рис.85.) для изучения кинетики нагрева исследуемых керамических масс.

Установка включает электрическую печь (1) нагреваемое с помощью карбидокремниевых нагревателей (5). Нагреватели расположены по краям печи, последовательно соединены и подключены к источнику через регулирующий автотрансформаторы. Его постоянство контролируется через вольтметры (8).

В экспериментах использовали образцы в виде кубов (5х5х5см) приготовленных методом полусухого прессования.

Для получения дифференциальных кривых нагрева исследуемых веществ в образец кубической формой помещались платиновые термопары как показаны на рис...51

Термопарой (2) измерялась температура в середине образца, термопарой (3) на поверхности образца и термопарой (4) контролировалась температура среды.

Скорость подъема температур регулировалась с помощью автотрансформаторов.

По результатам проведенных экспериментальных данных получены дифференциальные кривые нагрева (рис.86.) и термические характеристики исследуемых керамических масс (табл.34).

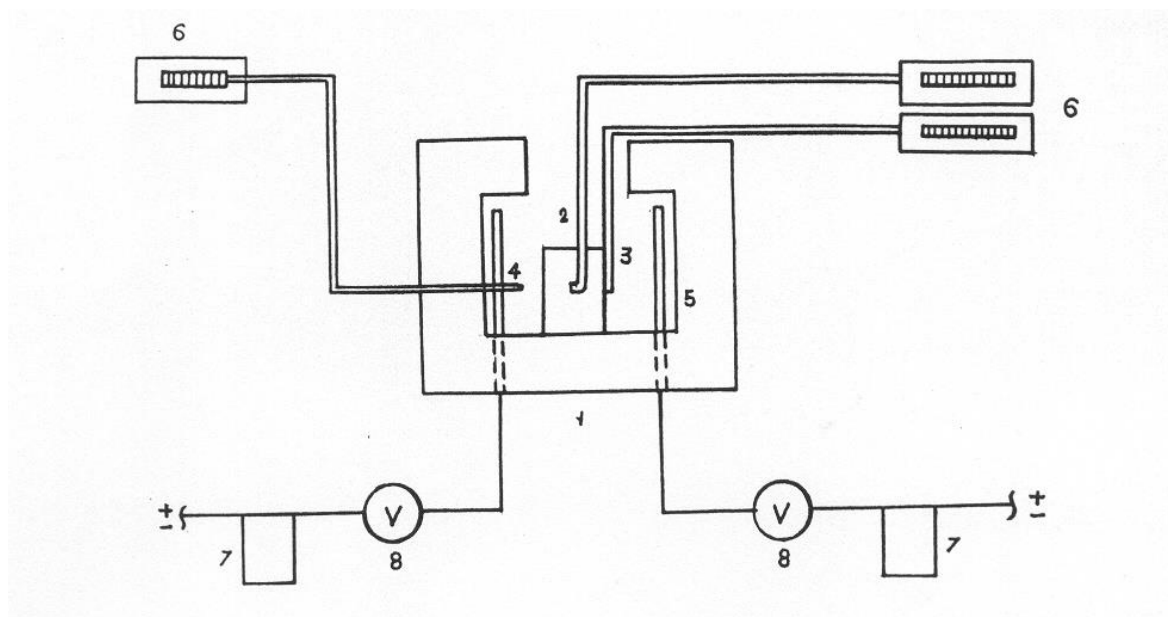


Рис.85 Схема экспериментальной установки для определения кинетики обжига.
 1 - печь для обжига, 2 - термопара для замера температуры центра образца, 3 - термопара для замера температуры на поверхности образца, 4 - термопара для замера температуры среды в печи, 5 - карбидокремниевые нагреватели, 6 - милливольтметры, 7 - автотрансформаторы, 8 - вольтметры

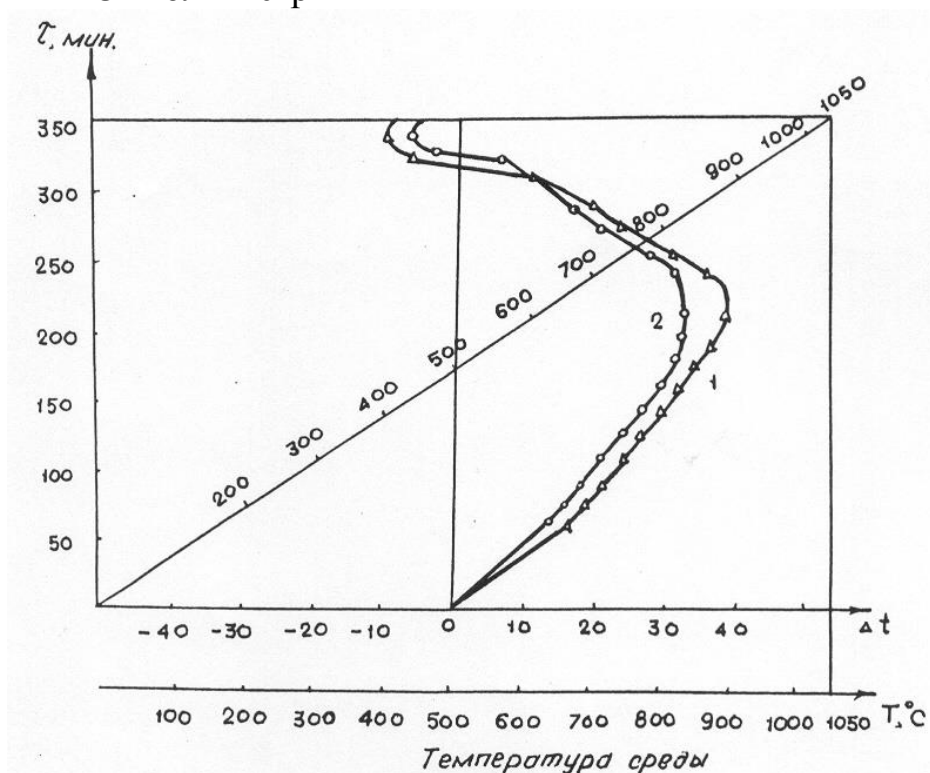


Рис. 86 Дифференциальные кривые нагрева керамических масс
 1 - система шлак-глина-зола,
 2 - система шлак-суглинок-угольная пыль

Обработку экспериментальных дифференциальных кривых производим по методике С.Ж. Сайбулатова, С.Т. Сулейменова, А.В.Ралко [22] и с помощью решения следующих известных уравнений:

$$a_3 = \frac{V * R^2}{\Gamma [t_n(\tau) - t_c(\tau)]}, \quad (27)$$

где a_3 - эффективный коэффициент температура про водности или потенциала про водности переноса тепла материала

t_n -температура поверхности тела;

t_c - температура центра тела;

Γ - постоянное число, для неограниченной пластины

$\Gamma= 3$, для шара $\Gamma= 6$, для неограниченного цилиндра $\Gamma= 4$.

V - скорость нагрева, $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

R - определяющий размер тепла.

$$C_3 = \lambda / a_3 * \gamma_0, \quad (28)$$

где C_3 - эффективная теплоемкость,

λ - коэффициент теплопроводность,

γ_0 -плотность обожженного керамического материала

Из дифференциальных кривых нагрева образцов видно, что при 220°C - 320°C наблюдается некоторое уменьшение разности температур между средой и поверхностью тела t_1 , а затем между средой и центром t_2 . Очевидно это связано с горением органических остатков содержащихся в глинах.

В интервалах температур $300 - 500^{\circ}\text{C}$ разница $t_c - t_n$ имеет положительные значения что свидетельствует о том, что в процессе нагрева особых структурных изменений в массах не происходит и теплота среды передается от источника.

Начиная с температуры 550°C перепад температуры между центром и его поверхностью постепенно уменьшается. Вероятно это связано с воспламенением и горением органической часть золы и угольной пыли.

Таблица 34. Термические характеристики разработанных составов сырьевых смесей.

Температура среды	Система шлак -глина -зола		Система шлак -суглинок – угольная пыли	
	$t=t_n - t_c$	$a_3 * 10^4 \text{ м}^2/4$	$t=t_n - t_c$	$a_3 * 10^4 \text{ м}^2/4$
150	12	18,7	17	13,23
200	14	16,07	19,5	11,53
250	17	13,23	22	10,22
300	19	11,84	24	9,37
350	24,5	9,18	27	8,33

400	26	8,65	30,5	7,48
450	28	8,03	32,5	6,92
500	31,5	7,14	35	6,42
550	30	7,5	3,7	6,08
600	28,5	7,89	39,	5,72
650	27	8,33	42,5	5,29
700	24,5	9,18	37	6,08
750	22	10,22	31,5	7,145
800	16	14,06	24	9,37
850	12	18,75	20,5	10,97
900	-5,5	-40,90	10	22,5
950	-10	-22,5	-8,5	-26,47
1000	-14	-16,07	-12,5	-18,0
1050	-11,5	-19,56	-9,5	-23,68

При температурах 900⁰С (в системе шлак - глина - зола) и 950⁰С (в системе шлак - суглинок - угольная пыль) температура центра образца становится больше, чем температура поверхности, в результате чего тепловой поток в образце меняет направление.

На дифференциально термических кривых сырьевых смесей этот температурный интервал сопровождается значительным экзотермическим эффектом, который вызвано интенсивной кристаллизацией низкотемпературной формы волластонита.

Причем этот процесс продолжается вплоть до температуры 1050⁰С.

Таким образом в интервале температур 850-1050⁰С кристаллизация сопровождается выделением тепла из внутри образца, в результате чего происходит наложение внутреннего тепла с наружный и опережающий скорость нагрева в печи.

Полученных данных по кинетике обжига и анализ термических характеристик показывают, что минимальные значения коэффициента температуропроводности разработанных составов сырьевых смесей имеют значительно больше значения чем у глин. Это позволяет сделать вывод о том, что при одинаковых условиях можно несколько интенсифицировать процесс обжига изделий.

Расчет температурного режима обжига изделий исследуемых сырьевых смесей проводился по методике Н.Н. Доброхотов [254] на основании результатов экспериментальных исследований процессов структурообразования и кинетики обжига.

Согласно этой методике, максимально допустимую скорость нагрева и охлаждения можно определить по формуле:

$$V = \frac{\Delta t_{\text{доп.}} * a}{K x^2}, \quad (29)$$

где $t_{\text{доп}}$ - максимально допустимый перепад температур между поверхностью и центром Степки изделия, a - коэффициент температуропроводности, K - коэффициент формы, принимаемый для пластины $K = 0,5$, x - определяющий размер (при симметричном двустороннем нагреве пластины равен $0,5$ толщины, при несимметричном нагреве - $0,75$ и при одностороннем нагреве принимается толщина пластины).

Время выдержки изделий при постоянной температуре определяется по формуле:

$$\tau = m \frac{x^2}{a}, \quad (30)$$

где m - коэффициент зависящий от степени выравнивания температуры в теле изделия $95\% \ m=1,3$ и при $90\% \ m=0,97$.

При расчете режима обжига изделий учитывались производственные условия на которых планировалось проведение промышленных испытаний. Большинство кирпичных заводов кирпичи обжигают в туннельной печи максимальная температура в которых достигает $1000 - 1050^\circ\text{C}$.

Учитывая большой перепад температур в туннельной печи по объему садки расчет температурного режима обжига кирпича проводился при условии двустороннего несимметричного нагрева изделий. Так как период проталкивания вагонеток в печь постоянный при расчете скорости нагревания от 0 до 1000°C значения a_3 и $\Delta t_{\text{доп}}$ приняты самые низкие. Как известно, чем ниже коэффициент температуропроводности, тем медленнее прогревается изделие, а это соответствует наиболее опасным периодом обжига. Как видно из табл... при нагреве сырьевых смесей до 1050°C наименьшее значение $a_3 = 7,89 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{ч}$ для системы шлак- глина- зола и $a^3 = 5,29 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{ч}$ для системы шлак- суглинок угольная пыль и соответствует температурам 500°C и 650°C .

В этот период обжига допустимый перепад температур в изделиях составляет 110°C , тогда допустимая скорость нагревания согласно формуле ..., будет равна

$$V = 110 \cdot 7,89 \cdot 10^{-4} / 0,5 \cdot 0,0361 = 48,16^\circ\text{C}/\text{ч} \text{ (система ШГЗ)}$$

$$V = 110 \cdot 5,29 \cdot 10^{-4} / 0,5 \cdot 0,0323 = 36,3^\circ\text{C}/\text{ч} \text{ (система ШСУ)}$$

Время за которое необходимо нагреть изделие от 0 до 1000°C , равно

$$\tau = 1000^\circ\text{C} / 48,16 = 20,83 \text{ часа (система ШГЗ)}$$

$$\tau = 1050^\circ\text{C} / 36,3 = 27,54 \text{ часа (система ШСУ)}$$

С целью определения параметра обжига в лабораторных условиях формировались стандартные кирпичи ($250 \times 120 \times 65$ мм) по методу полусухого прессования на основе оптимальных шихтовых и фракционных составов шлакокерамических масс рассматриваемых систем. Давление прессования принимали 20 МПа, влажность масс составляла 8% от массы сухих компонентов.

Учитывая низкие показатели коэффициента чувствительности к сушке масс, отформованные кирпичи обжигались без предварительной сушки в специальной электрической печи (рис.50.) с карбидокремниевыми нагревателями. Скорость подъема температур регулировалась автотрансформаторами.

В начальный период обжига отформованные кирпичи подвергались подсушке непосредственно в печи обжига согласно кривых сушки (рис.49.).

С целью предотвращения трещин в сырцах в процессе подсушки начальную температуру теплоносителя принимали 50°C и плавно поднимали до 200°C со скоростью подъема температур 25°C в час для системы ШЗГ и 20°C в час для системы ШСУ и ШГЗ. Продолжительность подсушки для систем ШГЗ, ШСУ соответственно составляла 6 и 7 часов.

Обжиг изделий до 800°C производился со скоростью подъема температур 150°C в час для всех рассматриваемых систем, менее т.к. этот температурный участок является менее опасным.

Дальнейший обжиг изделий производили согласно расчету при более медленном подъеме температур $48^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ (ШГЗ) и $36,3^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ (ШСУ) во избежание всевозможных деформаций, т.к. в массах начинаются основные фазовые превращения, процессы спекания, кристаллизация, которые вызывают объемные изменения в изделиях.

Оптимальную температуру обжига изделий и продолжительность выдержки определяли по однородности спекания в изломе изделий и соотношению кристаллических - и стекло фаз, обеспечивающих требуемые показатели физико- механических свойств готового продукта.

Как установлено нами оптимальным соотношением кристаллической фазы (β - волластонита) и стекло фазы и высокими прочностными характеристиками обладают образцы обожженные при $950\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ (ШГЗ) и $1000\text{-}1050^{\circ}\text{C}$ (ШСУ).

Поэтому за оптимальные принимали указанные температурные интервалы для соответствующих систем.

Для достижения однородности спека изделий продолжительность выдержки для системы ШГЗ составляет 2-2,5 ч и 2,5-3 ч для системы ШСУ.

Режим охлаждения изделий подбирали экспериментальным путем. Оптимальная скорость охлаждения составляла $1,6\text{-}1,65^{\circ}\text{C}$ в мин. в системе ШГЗ и $1,8\text{-}1,85^{\circ}\text{C}$ в системах ШСУ. При этом полученные изделия не имели трещин и обладали высокими механическими свойствами.

Таким образом, для изделий на основе исследуемых систем установлены следующие параметры обжига: максимальная температура обжига $950\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ (ШГЗ); средняя скорость нагрева сырца $34\text{-}35^{\circ}\text{C}$ в час; продолжительность цикла 28 часов (ШГЗ) и 31 час (ШСУ).

Исследование технологических параметров позволили разработать технологию получения стеновой керамики из рассматриваемых систем (см. рис.87.)

Согласно этой технологии процесс производства включает следующие операции.

Гранулированный фосфорный шлак, зола или угольная пыль из отвалов, глинистые компоненты из карьеров транспортируются автосамосвалами и выгружаются в склад сырья, включающие отдельные приемные бункера, предусмотренные для каждого вида сырья.

Из приемных бункеров сырьевые материалы дозируются и ленточным конвейером загружаются в сушильный барабан. После сушки компоненты с помощью систем подачи загружаются в шаровую мельницу, где происходит совместный помол шлака с глиной до прохождения через сито 0,315. При этом одновременно происходит интенсивное перемешивание массы и активизация контактных поверхностей глина-шлак. Это позволяет улучшить свойство масс на стадии обжига.

Молотая смесь из шаровой мельницы подается в двух вальный смеситель. Для обеспечения оптимального фракционного состава шихты из приемных бункеров в отдозированном виде одновременно в смеситель подается немолотый гранулированный фосфорный шлак и зола или угольная пыль, где происходит перемешивание с увлажнением.

Готовая смесь через мешалку питатель пресса подается на пресс полусухого прессования. Давление прессования должно составлять 15-20 МПа. Отформованный сырец с помощью автомата-укладчика перекладывается на обжиговые вагонетки и рельсовыми путями подается без предварительной сушки на обжиг. Обжиг производится согласно разработанному режиму (рис.88.).

**Технологическая схема производства
стенной керамики из сырьевых систем шлак-глина-зола
и шлак-суглинок-угольная пыль**

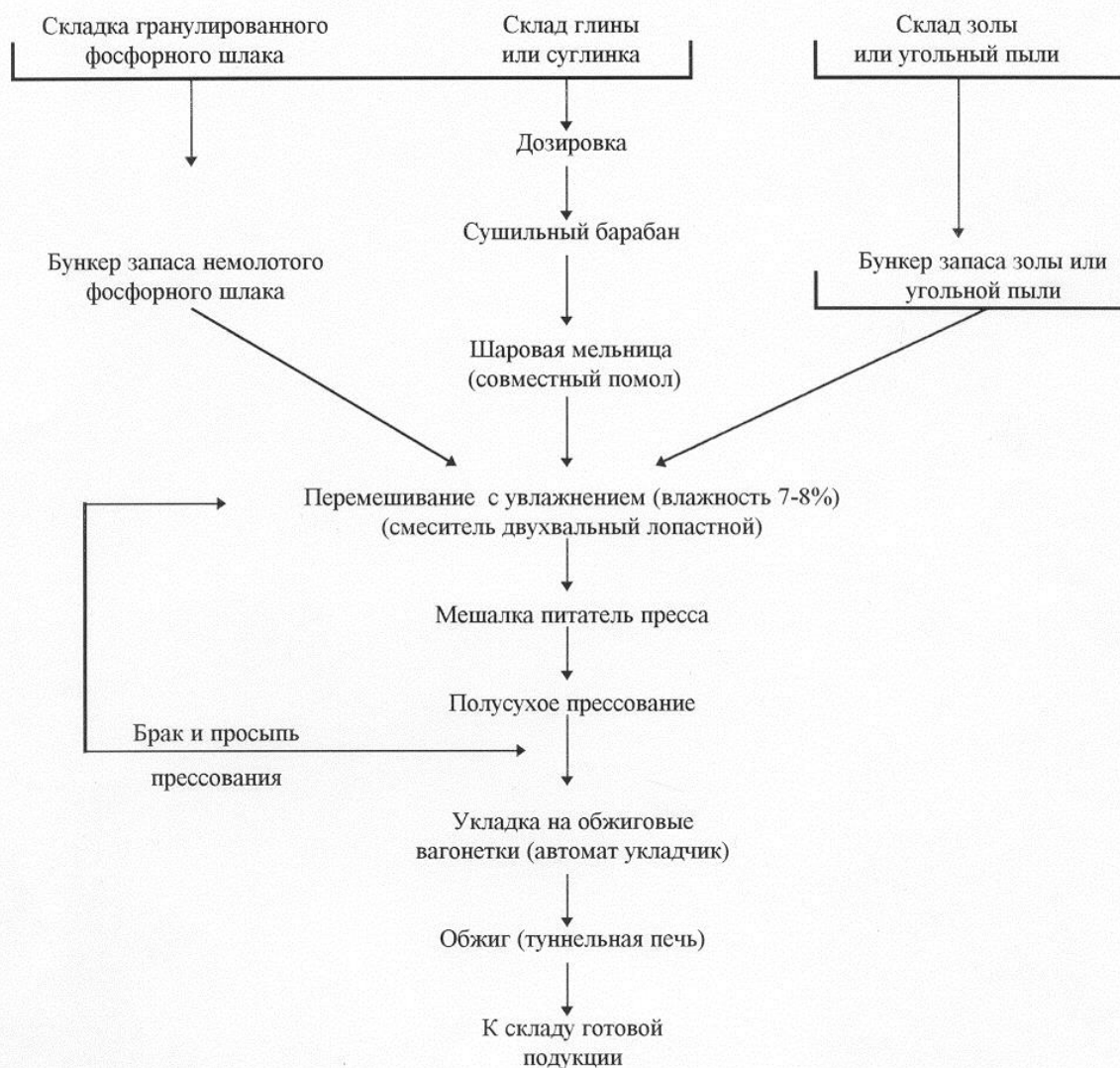


Рис 87 Разработанная технологическая схема

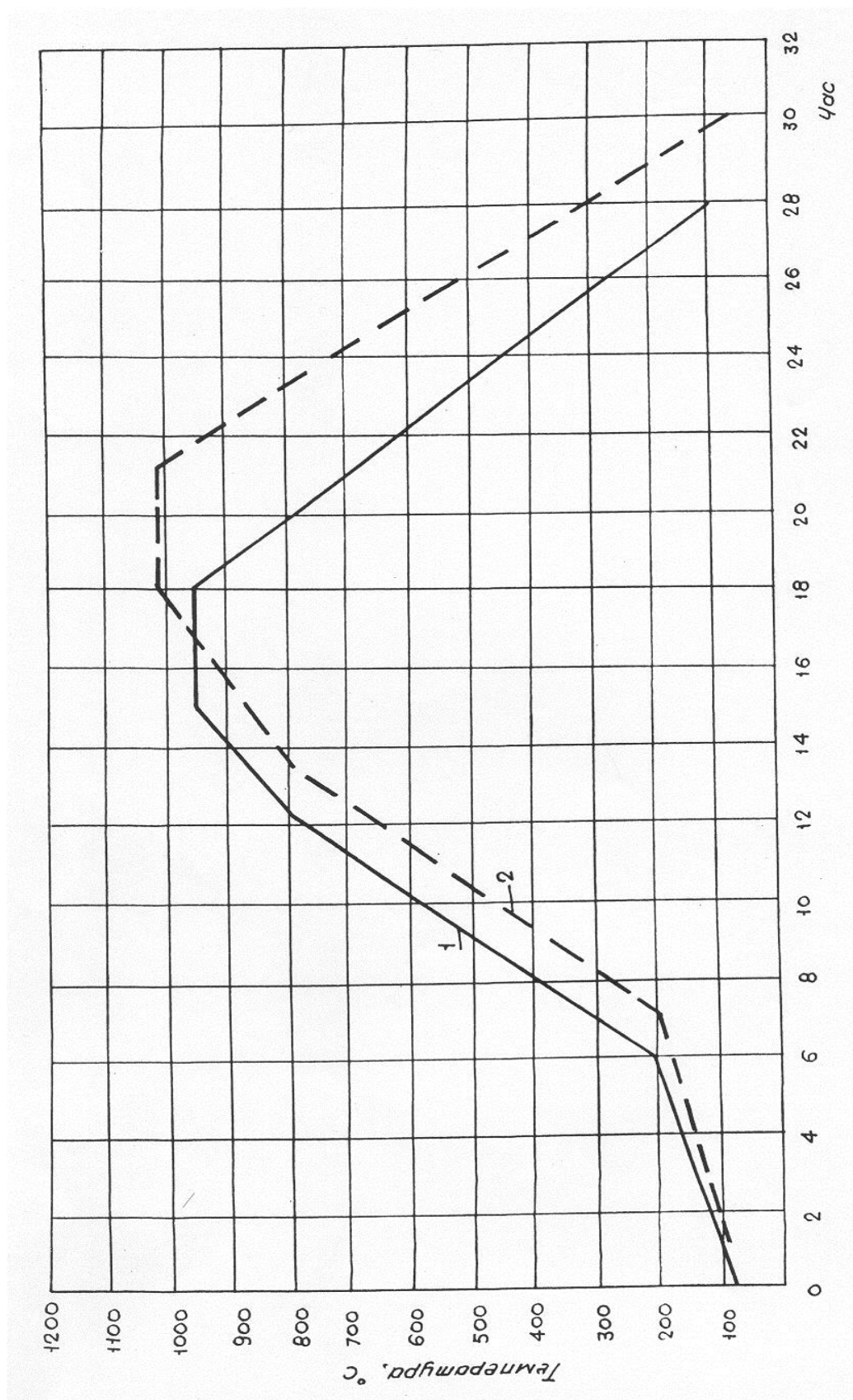


Рис 88 Режимы обжига изделий на основе разработных составов керамических масс

1- шлак-глина-зола, 2- шлак-суглинок-угольная пыль

Глава 6. Технология стеновой керамики в сырьевых системах: барханный песок-шлак-глина и глинистые сланцы-шлак

6.1. Разработка и подбор оптимальных составов керамических масс.

6.1.1. Сырьевая система глинистые сланцы - шлак.

Для проведения экспериментов глинистые сланцы сначала подвергались дроблению в куски с размерами 10-30 мм. После чего гранулированный фосфорный шлак и глинистые сланцы размалывались в лабораторной шаровой мельнице каждый в отдельности.

Разработка составов керамических масс производилась путем добавления к фосфорному шлаку глинистого сланца в количестве до 40% с интервалом 5%. В таблице 35 приведены результаты экспериментальных данных при фиксированных температурах обжига.

Таблица 35. Результаты экспериментальных определений свойств керамических масс в системе шлак - глинистые сланцы.

Состав шихты, мас.%		Сырцовая прочность МПа	Коэффициент чувств к сушке	Площадь пика экзотермического эффекта	Прочность при сжатии, МПа	
шлак	глинистые сланцы				1000°C	1050°C
95	5	0,12	0,08	3,48	1,2	5,6
90	10	0,27	0,18	3,45	3,2	3,5
85	15	0,38	0,19	3,30	7,4	13,4
80	20	0,56	0,27	3,10	10,3	19,1
75	25	1,04	0,29	2,80	14,2	26,2
70	30	1,10	0,32	1,90	15,4	27,6
65	35	1,12	0,41	1,20	16,8	28,1
60	40	1,22	0,52	0,70	18,4	28,8

Как видно из табл. 28 с увеличением содержания глинистого сланца прочность и прочность при сжатии обожженных образцов возрастает. Однако, вместе с тем наблюдается рост значения коэффициента чувствительности к сушке и уменьшение площади пика экзотермического эффекта. Следовательно, в рассматриваемой системе также как в предыдущих системах изменение свойств масс зависит от содержания глинистых компонентов.

При добавке глинистого сланца от 5 до 20% образцы имеют низкие значения коэффициента чувствительности к сушке и значительную площадь экзотермического эффекта, однако обладают низкими значениями сырцової прочности при сжатии готовых изделий.

За оптимальный состав сырьевой смеси системы принимали следующее соотношение компонентов, мас.% шлак 70-75; глинистые сланцы 25-30, при котором достигается удовлетворительное значение исследуемых свойств.

6.1.2. Сырьевая система барханный песок - шлак - глина

Для установления функциональной зависимости свойств образцов от состава с целью их оптимизации, приняли симплекс - решетчатый метод планирования Шеффе.

За параметры оптимизации керамических масс принимались: сырцовая прочность, характеризующая формовочные свойства масс, коэффициент чувствительности к сушке как критерий сушильных свойств смеси и прочность при сжатии.

Таблица 36. Результаты определения сырцовой прочности образцов сырьевой смеси шлак - барханный песок - глина

№ составов	Сырцовая прочность, МПа		
	Y ₁	Y ₂	Y
1	0,14	0,54	0,34
2	0,48	0,37	0,38
3	1,01	1,42	1,31
4	0,61	0,11	0,36
5	0,52	0,18	0,35
6	0,38	0,7	0,54
7	0,9	0,54	0,72
8	0,48	0,86	0,68
9	1,24	0,64	0,94
10	0,75	0,45	0,60

$$Y = 0,34X_1 + 0,38X_2 + 1,31X_3 - 0,022X_1X_2 - 0,877X_1X_3 - 0,157X_1X_2 + 0,157X_1X_2(X_1 - X_2) + 0,967X_2X_3(X_2 - X_3) + 0,337X_1X_3(X_1 - X_3) + 1,102X_1X_2X_3$$

Таблица 37. Результаты определений коэффициента чувствительности к сушке сырьевой смеси шлак - барханный песок - глина

№ п/п	Коэффициент чувствительности к сушке		
	Y ₁	Y ₂	Y
1	0,231	0,112	0,171
2	0,217	0,136	0,176
3	0,181	0,280	0,231
4	0,228	0,104	0,168
5	0,101	0,24	0,171
6	0,144	0,246	0,196
7	0,155	0,273	0,213
8	0,268	0,126	0,198
9	0,254	0,198	0,224
10	0,234	0,135	0,186

$$Y = 0,171X_1 + 0,176X_2 + 0,231X_3 - 0,018X_1X_2 + 0,015X_1X_3 + 0,033X_2X_3 - 0,009X_1X_2(X_1 - X_2) + 0,02X_2X_3(X_2 - X_3) - 0,051X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,274X_1X_2X_3$$

Таблица 38. Результаты определения прочности при сжатии образцов в сырьевой смеси шлак - барханный песок - глина

№ п/п	Прочность при сжатии, МПа		
	Y ₁	Y ₂	Y ₃
1	18,63	20,01	19,81
2	19,32	16,52	17,92
3	17,36	19,94	18,64
4	19,91	17,52	18,71
5	18,92	16,74	17,82
6	21,32	24,30	22,82
7	21,66	19,14	20,41
8	19,12	16,63	17,86
9	19,18	16,70	17,94
10	20,18	22,3	21,24

$$Y = 19,81X_1 + 17,92X_2 + 18,64X_3 - 3,149X_1X_2 + 10,755X_1X_3 - 1,709X_2X_3 + 3,104X_1X_2(X_1 - X_2) + 13,635X_2X_3(X_2 - X_3) + 1,08X_1X_3(X_1 - X_3) + 48,464X_1X_2X_3$$

Таблица 39. Результаты определения площади пика экзотермического эффекта в сырьевой смеси шлак - барханный песок - глина

Площадь пика экзотермического эффекта				
№	Y ₁	Y ₂	Y	
1	4,98	2,56	3,78	1,2
2	0,91	1,51	1,21	0,3
3	1,41	0,61	1,01	0,4
4	3,08	2,69	2,88	0,2
5	2,25	2,66	2,45	0,2
6	3,01	2,46	2,71	1,3
7	2,33	2,04	2,13	0,2
8	0,81	1,42	1,11	0,3
9	0,82	0,44	1,12	0,3
10	1,87	2,26	2,07	0,2

$$Y = 3,78X_1 + 1,21X_2 + 1,01X_3 + 0,764X_1X_2 + 0,112X_1X_3 + 0,022X_2X_3 - 2,88X_1X_2(X_1 - X_2) - 2,317X_2X_3(X_2 - X_3) - 0,517X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,809X_1X_2X_3$$

готовых изделий - как показатель качества изделий. Кроме того, учитывалась площадь пика экзотермического эффекта на кривой ДТА сырьевых смесей как мера теплового эффекта.

В качестве варьируемых факторов были выбраны X_1 - гранулированный фосфорный шлак, X_2 - барханный песок, X_3 - глина.

Матрица планирования экспериментов и результаты определения свойств в рассматриваемой сырьевой системе приведены в табл. 37 –39

После определения коэффициентов полинома и составлении уравнений регрессии были рассчитаны значения свойств с нанесением их на диаграмму в виде изолинии, с применением программы для построения линии равных значений. Для проверок адекватности полученных математических моделей выбрано по четыре проверочных состава для каждого свойства. Адекватность уравнения проверялось по t- критерию Стьюдента в каждой проверочной точке.

Диаграммы зависимостей свойств керамических масс от состава приведены в рис.....89 –90

Анализ диаграмм "состав-свойство" показывает, что с повышением содержания барханного песка и шлака снижается чувствительность к сушке. С повышением содержания глины в сырьевой смеси наблюдается повышение сырцової прочности образцов, снижение площади пика экзотермического эффекта. При содержании глины более 15% пик экзотермического на кривой ДТА сводится к минимуму, что свидетельствует о повышении степени инертности сырьевой смеси по отношению к обжигу.

С повышением содержания шлака и барханного песка площадь пика экзотермического эффекта возрастает. Очевидно, чем больше содержание шлака тем эффективнее процесс кристаллизации шлака. При этом содержание барханного песка на этот процесс заметного влияния не оказывает.

Прочность при сжатии обожженных образцов находится в зависимости от содержания всех трех компонентов в сырьевой смеси.

Это свидетельствует о том, что в процессе термообработки в сырьевой системе барханный песок - шлак - глина происходят сложные физико-химические процессы структурообразования. Согласно диаграммы "состав-свойств" при определенном соотношении его составляющих возможно получение изделий с высокими прочностными показателями.

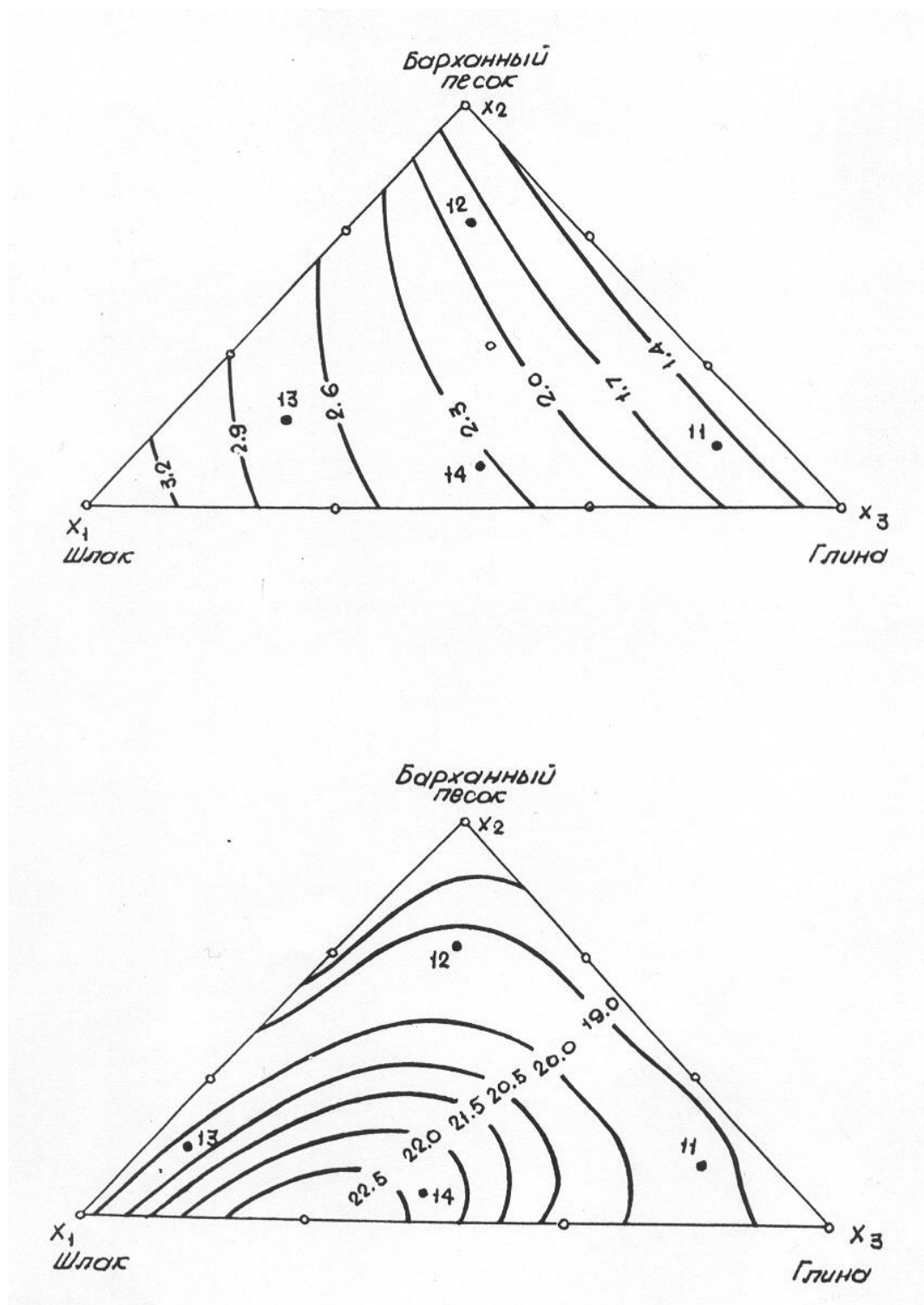


Рис.89 Диаграмма зависимости свойств от состава в системе барханый песок - шлак - глина
а - площадь пика экзотермического эффекта
б - прочность при сжатии

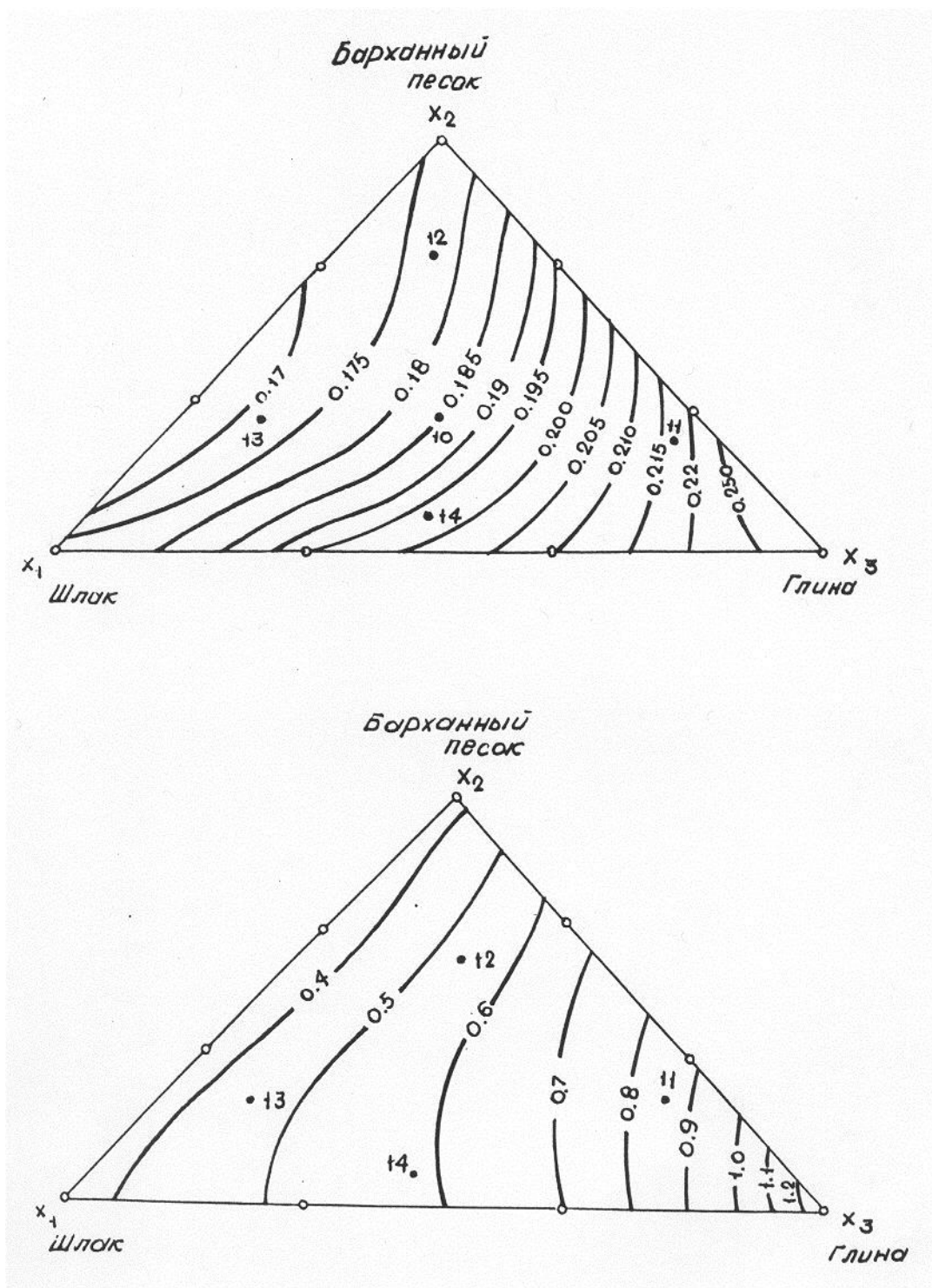


Рис. 90 Диаграмма зависимости свойств от состава
в системе барханный песок - шлак - глина
а - коэффициент чувствительности к сушке,
б - прочность сырца

За оптимальные составы рассматриваемой сырьевой системы принимали смеси обладающие удовлетворительной сырцовой прочностью и прочностью при сжатии готовых изделий. При этом значения коэффициента чувствительности к сушке и площади пика экзотермического эффекта соответствовали условиям интенсивной сушки и обжига.

Согласно диаграмм “состав- свойство” этим требованиям соответствует составы сырьевых смесей, находящиеся в области ограниченной следующими предельными концентрациями компонентов, мас.% : барханный песок 45-60, шлак 45-50, глина 5-10. Комплекс физико-механических свойств керамических масс оптимальных составов представлены в табл.38 – 39

6.2. Исследование процессов структурообразования в керамических массах.

Подготовка образцов к исследованию и порядок проведения экспериментальных работ осуществляли по методике гл.

6.2.1. Сырьевая система глинистые сланцы - шлак.

Система шлак - глинистые сланцы включает компоненты в следующих соотношениях, мас.%, шлак - 75, глинистые сланцы - 25.

На ДТА пробы фиксируются эндозффекты при 100%, связанный с удалением влаги. Экзозффекты при 780°C и 860°C вероятно связаны с кристаллизацией кальциевых соединений в фосфорных шлаках (рис. 91)

Образцы рассматриваемой системы обжигались при 500-1100°C с интервалами, принятыми в предыдущих системах. В интервале температур обжига при 500-600°C структура пробы представлена шлаковым стеклом и минералами глинистого сланца.

На рентгенограмме (рис.57) фиксируется рефлексы каолинита $d/n= 2,195; 1,940; 1,696; 1,64; 1,541 \times 10^{-10}$ м гидрослюд $d/n= 4,41; 3,22; 2,803; 2,227; 1,612; 1,541 \times 10^{-10}$ м, кварца $d/n= 4,25; 3,34; 2,70; 2,451; 1,972 \times 10^{-10}$ м, полевого шпата (адуляра) $d/n= 3,31; 3,22; 1,792 \times 10^{-10}$ м и гематита $d/n = 2,988; 2,70; 2,195; 1,696 \times 10^{-10}$ м. Шлак сохраняет свое рентгеноаморфное состояние.

При повышении температуры до 750°C на рентгенограммах образца особых изменений не наблюдается. Под микроскопом в образцах, обожженных при 750°C наблюдается слабоизмененные зерна кварца и полевого шпата. В пробах, термообработанных при 800°C наблюдается частичная кристаллизация шлакового стекла и их поризация. В качестве кристаллической фазы выделяется псевдоволластонит $d/n=3,07; 2,858; 1,883; 1,734; 1,545 \times 10^{-10}$ м.

Каолинит переходит в слабодвупреломляющую, почти в изотропную массу, что свидетельствуют о его дегидратации.

Встречаются измененные, прозрачные зерна полевого шпата с показателем преломления 1,516, они не имеют слабую анизотропию.

Зерна кварца изменены, оксиды железа частично растворяются в массе.

В пробах, термообработанных при 850°C, наблюдается значительное увеличение степени кристаллизации остаточного шлакового стекла и их поризация.

На рентгенограмме это фиксируется ростом одновременно трех кристаллических фаз: псевдоволластонита $d/n = 3,41; 3,20; 2,118; 1,96; 1,82 \times 10^{-10}$ м, - валлостонита $d/n = 2,96; 2,714; 2,52 \times 10^{-10}$ м и мелитета $d/n = 3,07; 2,858; 2,300 \times 10^{-10}$ м с преобладанием волластонита β - формы. В проходящем свете это бесцветные анизотропные мельчайшие зерна тонковолокнистого габитуса.

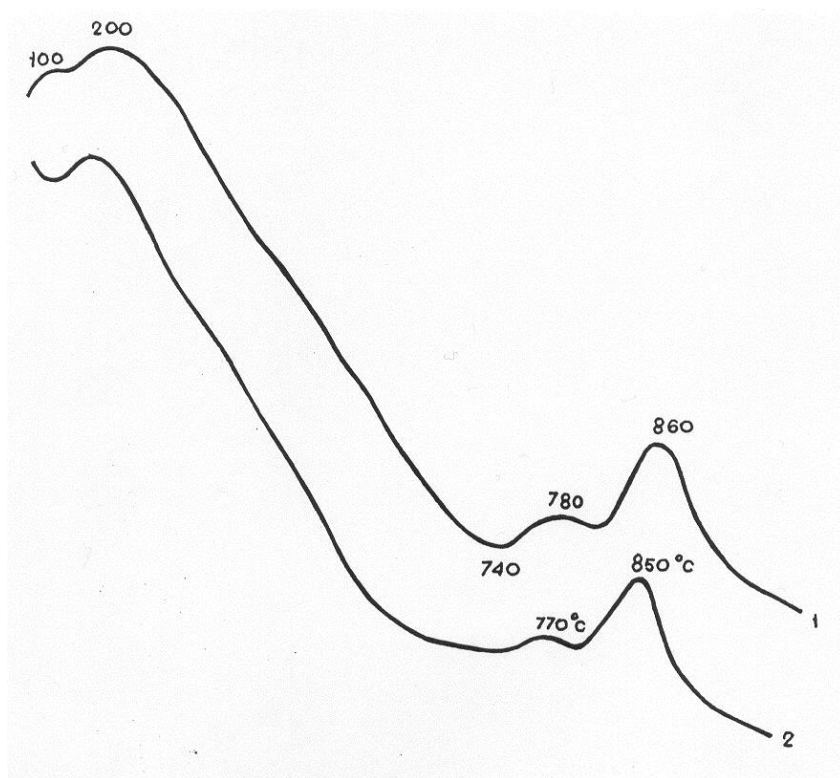


Рис. 91 Термограммы сырьевых смесей.
1 - система глинистые сланцы - шлак
2 - барханный песок - шлак - глина

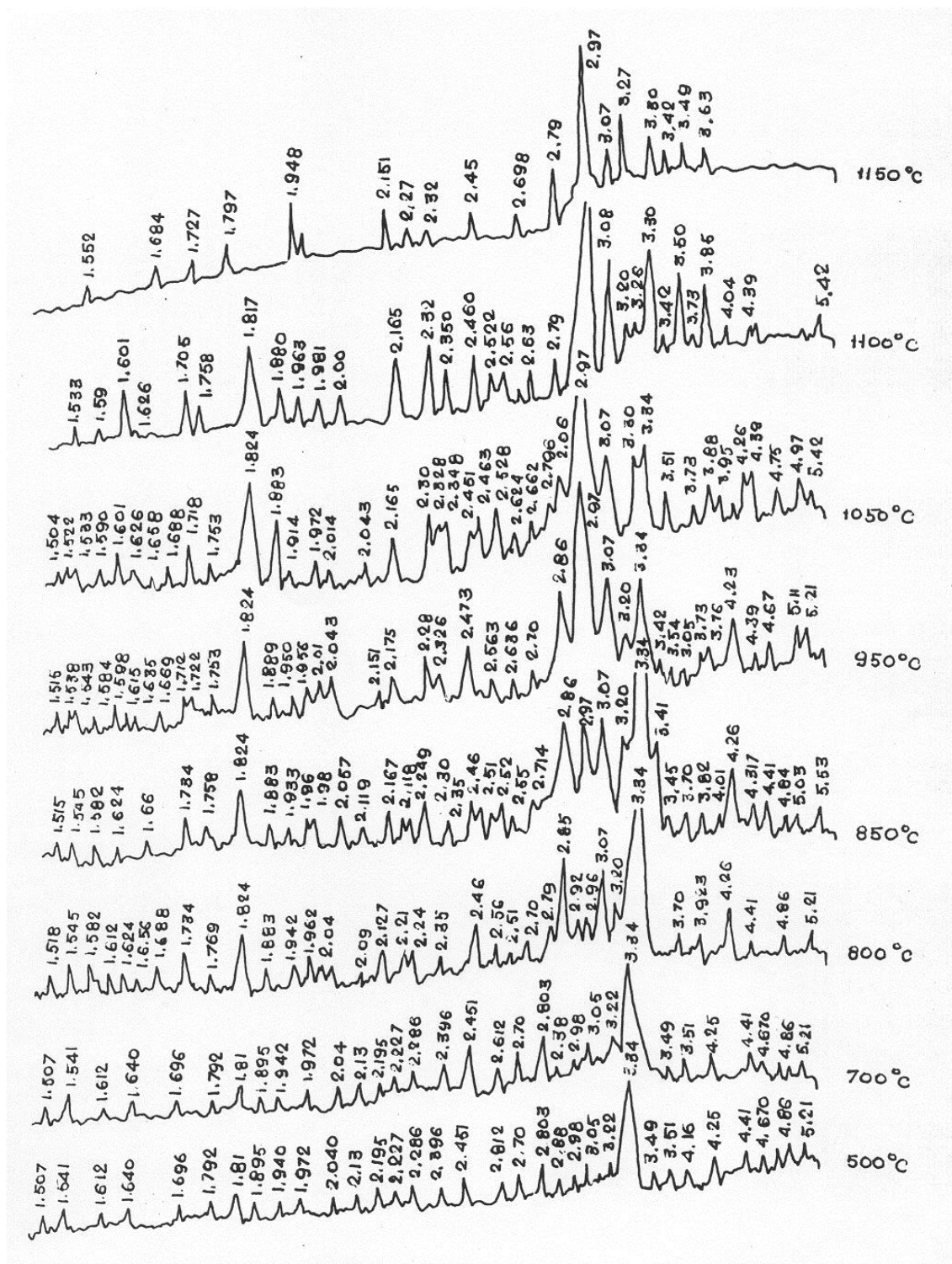


Рис. 92

Рентгенограммы обожженных образцов в системе
глинистые сланцы - шлак

Под микроскопом (рис.93) зафиксировано бесцветное, оптически изотропное стекло с показателем преломления 1,516-1,520, свидетельствующее о появлении эвтектических расплавов. При этом закристаллизованные участки шлакового стекла локализованы в основном в местах контакта с образовавшимся расплавом.

Встречаются измененные, остеклованные прозрачные зерна полевого шпата. Зерна кварца изменены, края оплавлены, оксиды железа растворились в массе и придают пробе розовый оттенок.

В интервале температур обжига 950-1050°C в пробах образца степень кристаллизации шлакового стекла β - формой волластонита повышается. Пористость остаточного шлакового стекла сохраняется.

В качестве основной кристаллической фазы присутствует низкотемпературная форма валлостонита, о чем свидетельствует рентгенофазовый анализ. На рентгенограмме пробы наблюдается резкое увеличение интенсивности дифракционных максимумов β - валлостонита $d/n = 3,88; 3,51; 3,30; 2,96; 2,523; 2,328; 2,165; 1,972; 1,522 \times 10^{-10}$ м.

При этом интенсивность дифракционных максимумов мелилита значительно снижается, вызванная его разложением.

Содержание образовавшейся стеклофазы в этом температурном интервале составляет 14-15%. Присутствует модификация кварца-тридимит $d/n = 4,39; 3,73; 1,590; 1,522 \times 10^{-10}$ м в виде бесцветных тонкодисперсных кристаллов. При температуре обжига 1100°C изменения фазового состава пробы незначительны. Интенсивность дифракционных максимумов низкотемпературной формы волластонита практически сохраняется при резком падении интенсивности пиков мелилита.

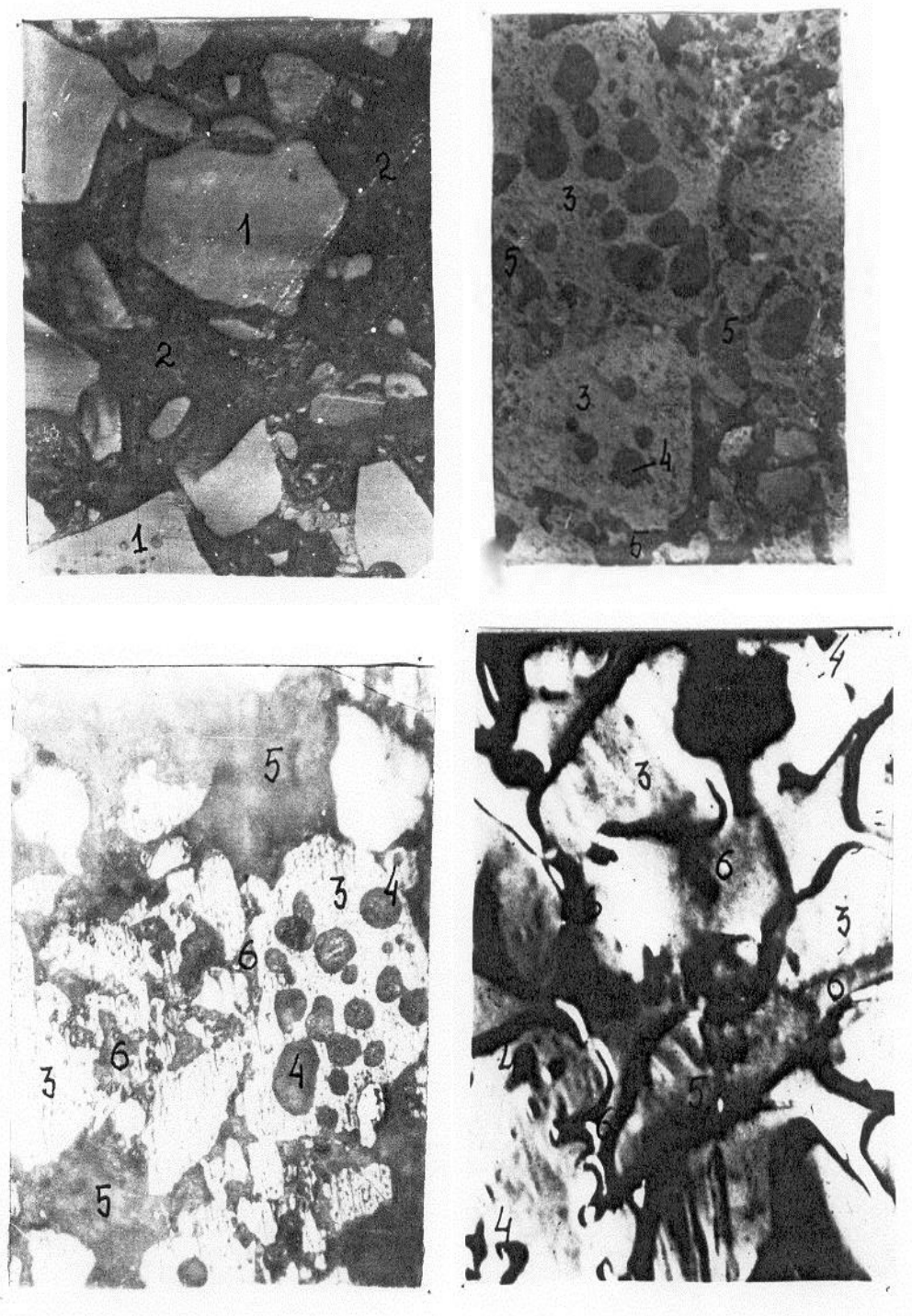


Рис.93

Микрофотографий обожженных образцов в системе
глинистые сланцы - шлак. Свет отраженный, увеличение

а - $T=600^{\circ}\text{C}$; б - $T=800^{\circ}\text{C}$; в - $T=950^{\circ}\text{C}$; г - $T=1100^{\circ}\text{C}$.

1 - зерна шлака; 2 - глинистая масса; 3 - закристаллизованные

волластонитом шлаковые зерна; 4 - сферические поры;

5 - аморфизованные глинистые частицы, расположенные
между шлаковыми зернами; 6 - стекло.

Зафиксированные рефлексы псевдоволластонита $d/n = 3,20; 2,350; 1,963; 1,758; 1,590 \times 10^{-10}$ м свидетельствует о частичном переходе низкотемпературной β - формы в α - форму.

При этой температуре зафиксирована также кристаллизация незначительного количества анортита $d/n = 4,04; 3,26; 3,20; 1,626; 1,533 \times 10^{-10}$ м.

С повышением температуры термообработки до 1150°C интенсивность дифракционных максимумов псевдоволластонита ($d/n = 3,426; 3,23; 2,79; 2,455; 1,648 \times 10^{-10}$) резко возрастает, что свидетельствует о переходе низкотемпературной формы волластонита в высокотемпературную. Однако при этом также как в системе шлак-суглинок-угольная пыль сохраняются рефлексы β - формы волластонита $d/n = 3,30; 2,97; 2,320 \times 10^{-10}$ м. Мелилит при этой температуре претерпевает разложения, что подтверждается отсутствием его рефлексов на рентгенограмме.

В пробе в небольшом количестве присутствуют анортит $d/n = 3,23; 2,455; 2,151 \times 10^{-10}$ м.

Под микроскопом (рис.58) наблюдает значительное увеличение стеклофазы, что привело к заполнению пор шлаковых зерен. При этом образец подвержен к частичной деформации.

По результатам исследований для системы глинистые сланцы- шлак получены относительные изменения фазового соотношения в зависимости от температуры обжига (рис. 94).

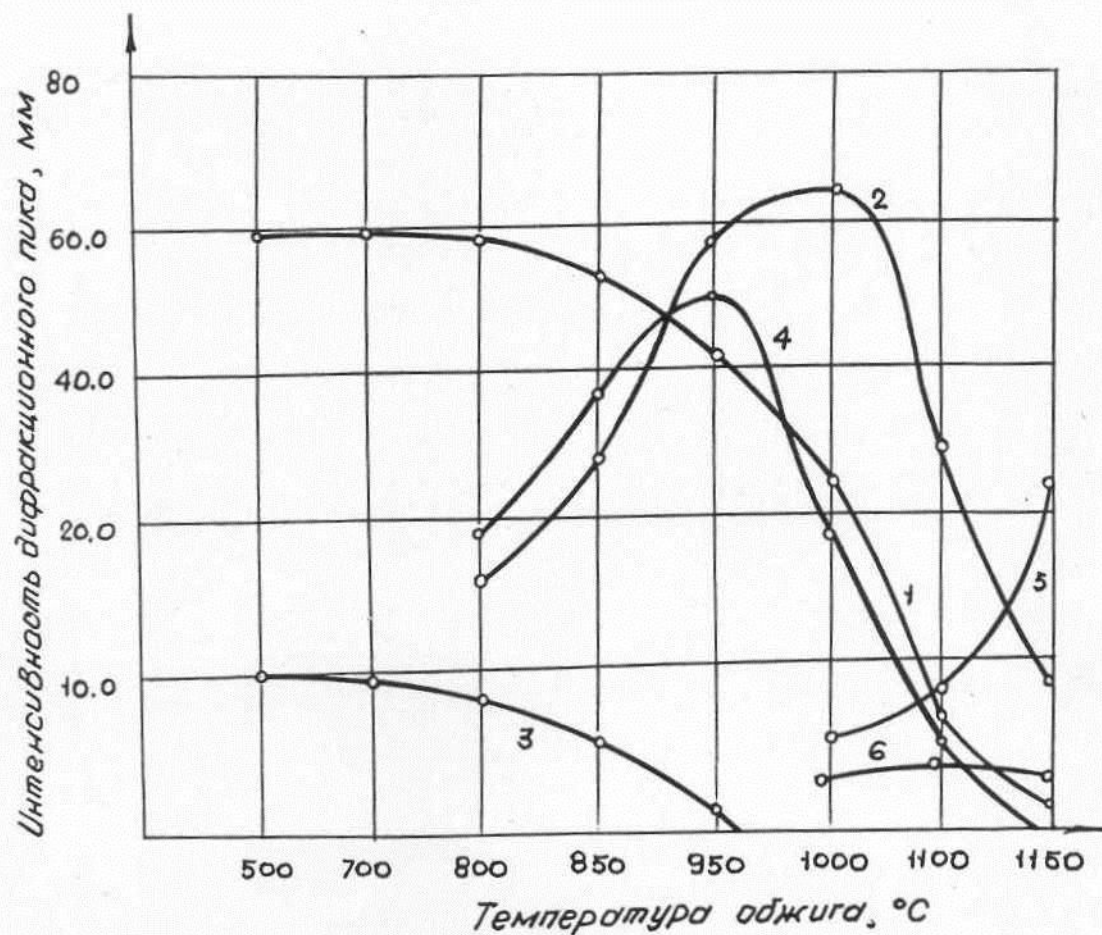


Рис. 94 Относительные изменения фазового соотношения в зависимости от температуры обжига в системе шлак-глинистые сланцы
 1 - кварц, 2 - β -волластонит, 3 - глинистые минералы (каолинит, гидрослюда, полевой шпат), 4 - мелилит, 5 - α -волластонит, 6 - анортит

6.2.2. Сырьевая система барханный песок - шлак - глина

Особенностью рассматриваемой системы является значительное содержание кремнеземистого компонента в виде барханного песка. Поэтому для комплексного исследования процессов структурообразования проводились с учетом соотношений основных оксидов CaO и SiO₂. Изменения CaO:SiO₂ принимали в пределах 0,118-0,46, что охватывает область исследуемых составов системы.

Компоненты отвешивались в нужных количествах и насухо перемешивались. После чего в сухую смесь добавлялась вода в количестве 8-10% от массы сухих компонентов и тщательно перемешивались до получения влажной однородной массы. Из полученных смесей формовали образцы кубы (5х5х5) и балочки (4х4х4). Давление прессования 15-20 МПа. Отформованные изделия сушили в сушильном шкафу при температуре 100-120°C в течение 1,5-2 часов. Обжиг производили в электрической печи с карбидокремневыми нагревателями при температурах 850, 900, 950, 1100 °C экспозицией 1 ч.

Продукты обжига подвергались физико-механическим испытаниям и петрографическому рентгенофазовому анализу. Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 68-72

Как видно из рис.95 при температуре термообработки 800°C уменьшением соотношения CaO:SiO₂ сохраняется общая закономерность, т.е. наблюдается рост прочности при сжатии от 2,1 МПа до 3,9 МПа при этом средняя плотность образцов возрастает, а водопоглощение снижается. На рентгенограммах сырьевых смесей с соотношениями CaO:SiO₂ = 0,46; 0,34; 0,24 имеются рефлексы кварца $d/n = 3,31; 2,45; 1,82 \times 10^{-10}$ м и рефлексы некоторых глинистых минералов как полевошпат. $d/n = 3,29; 2,98; 2,76 \times 10^{-10}$ м и, монтмориллонит $d/n = 4,42; 2,55; 2,40; 1,49 \times 10^{-10}$ м.

Кроме того на рентгенограммах этих смесей присутствует слабые рефлексы низкотемпературной формы волластонита β - CaO•SiO₂ $d/n = 2,97; 2,46 \times 10^{-10}$ м.

Более выраженный характер рефлексов волластонита наблюдается у сырьевых смесей с соотношениями CaO:SiO₂ = 0,46; 0,34; 0,24. У сырьевых смесей с соотношением CaO:SiO₂ = 0,118 рефлексы β - волластонита не обнаружены.

Судя по изменению физико-механических свойств, а также фазового состояния состава образцов есть основание полагать, что при этой температуре особых изменений в структурообразовании смесей в зависимости от соотношения CaO:SiO₂ не происходит. Незначительный рост прочности сопровождается увеличением средней плотности и уменьшением водопоглощения

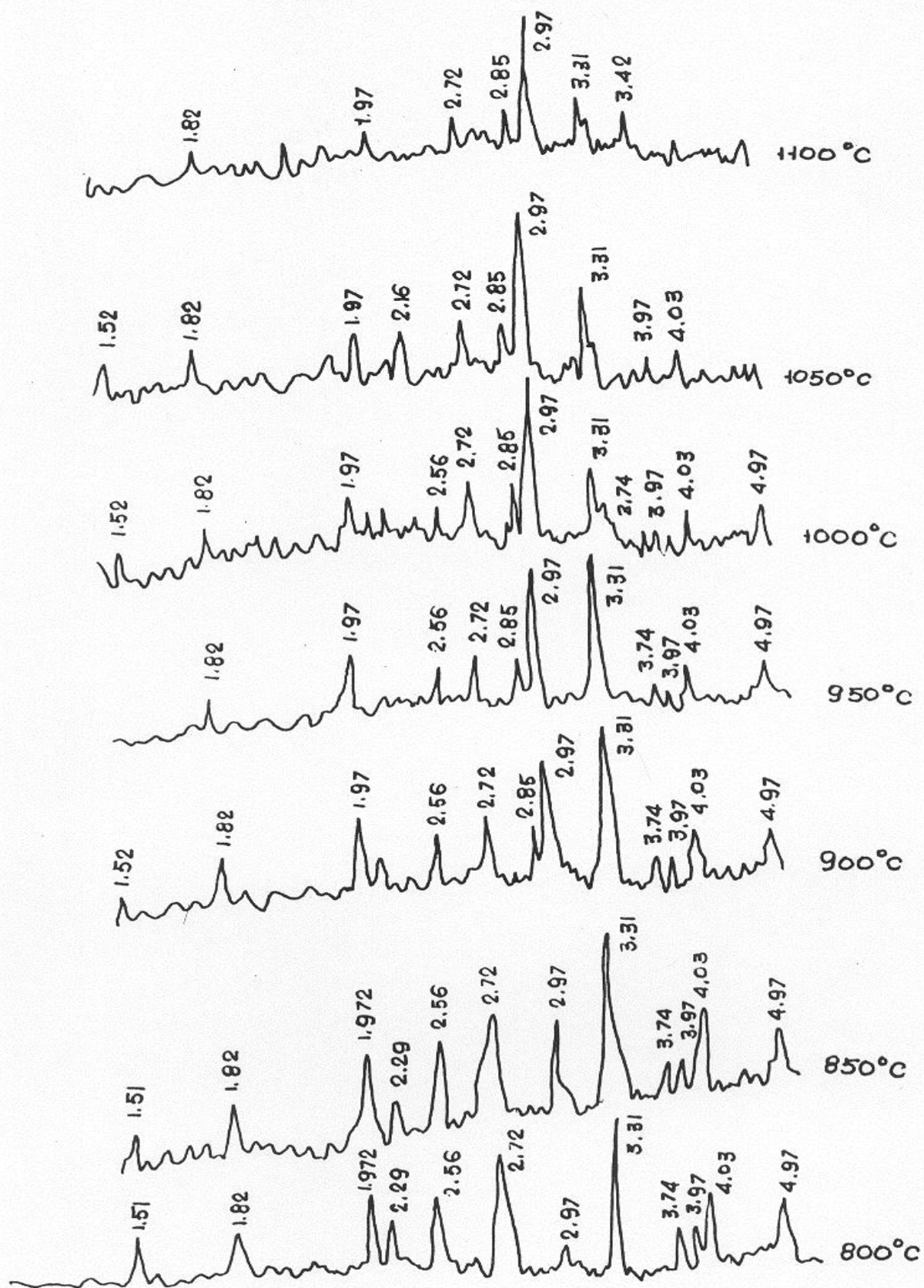


Рис.95

Рентгенограммы обожженных образцов в системе
барханный песок - шлак - глина
 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,46$

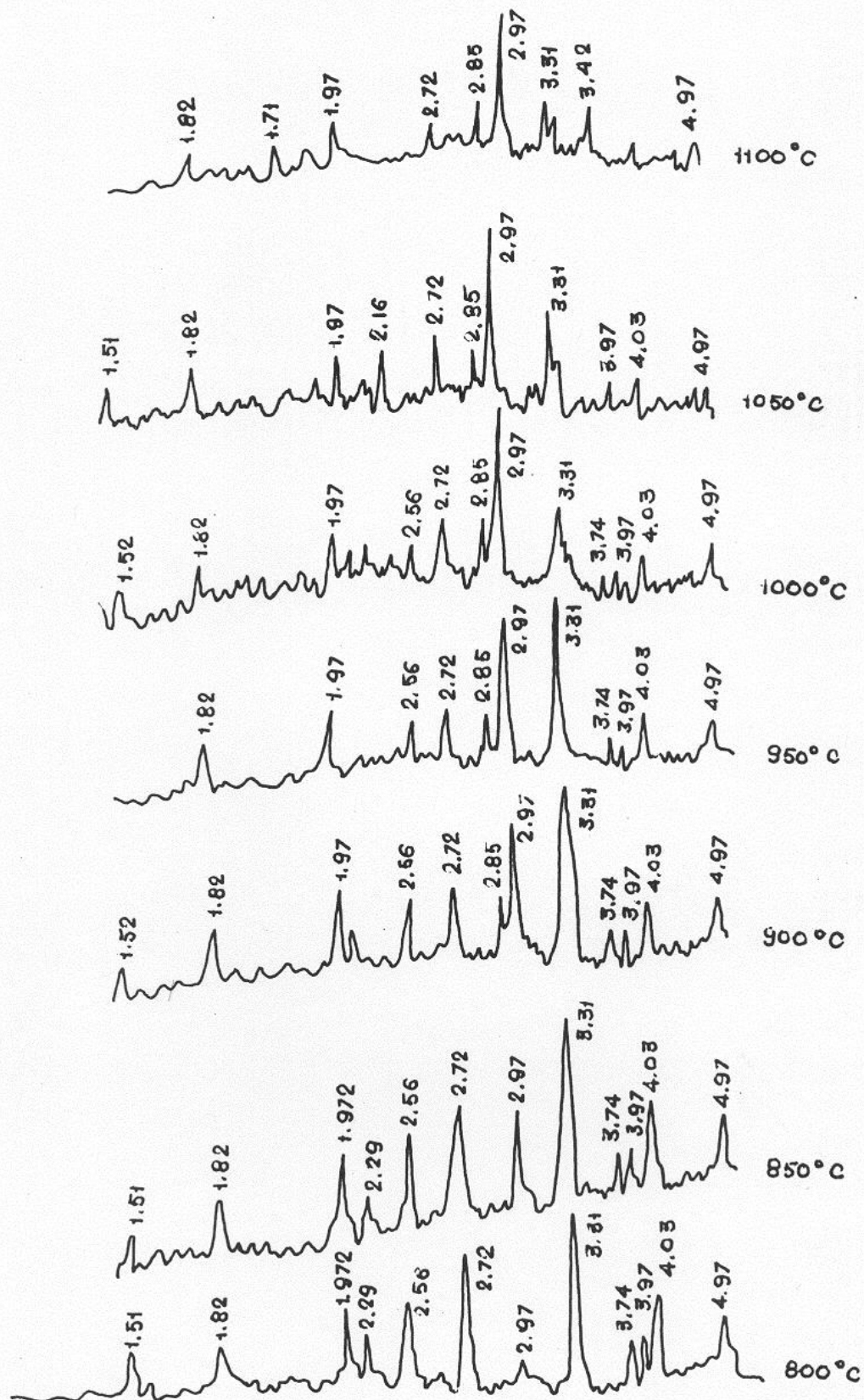


Рис.96

Рентгенограммы обожженных образцов в системе
барханный песок - шлак - глина
 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,34$

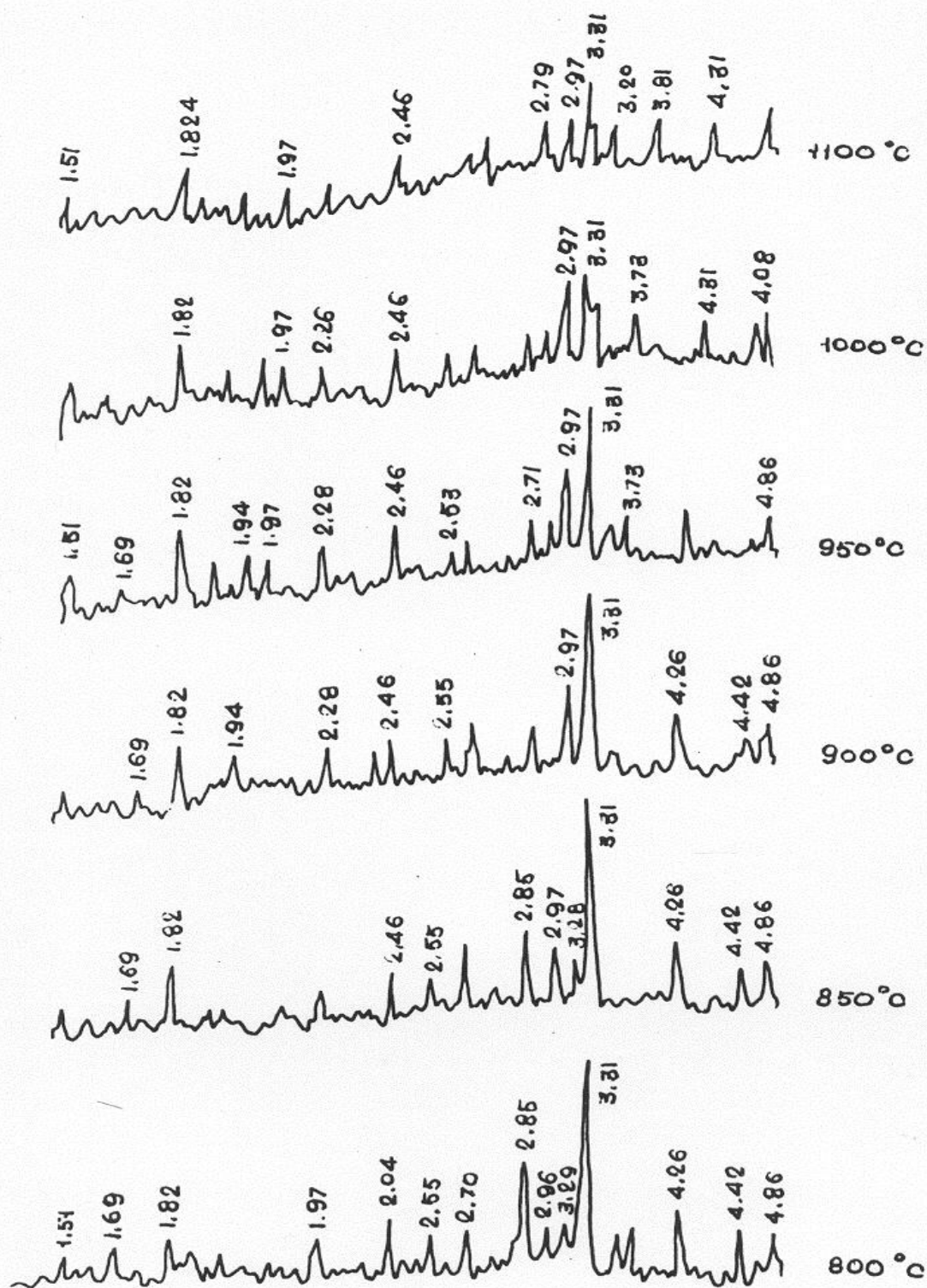


Рис.97 Рентгенограммы обожженных образцов в системе барханный песок - шлак - глина
 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,245$

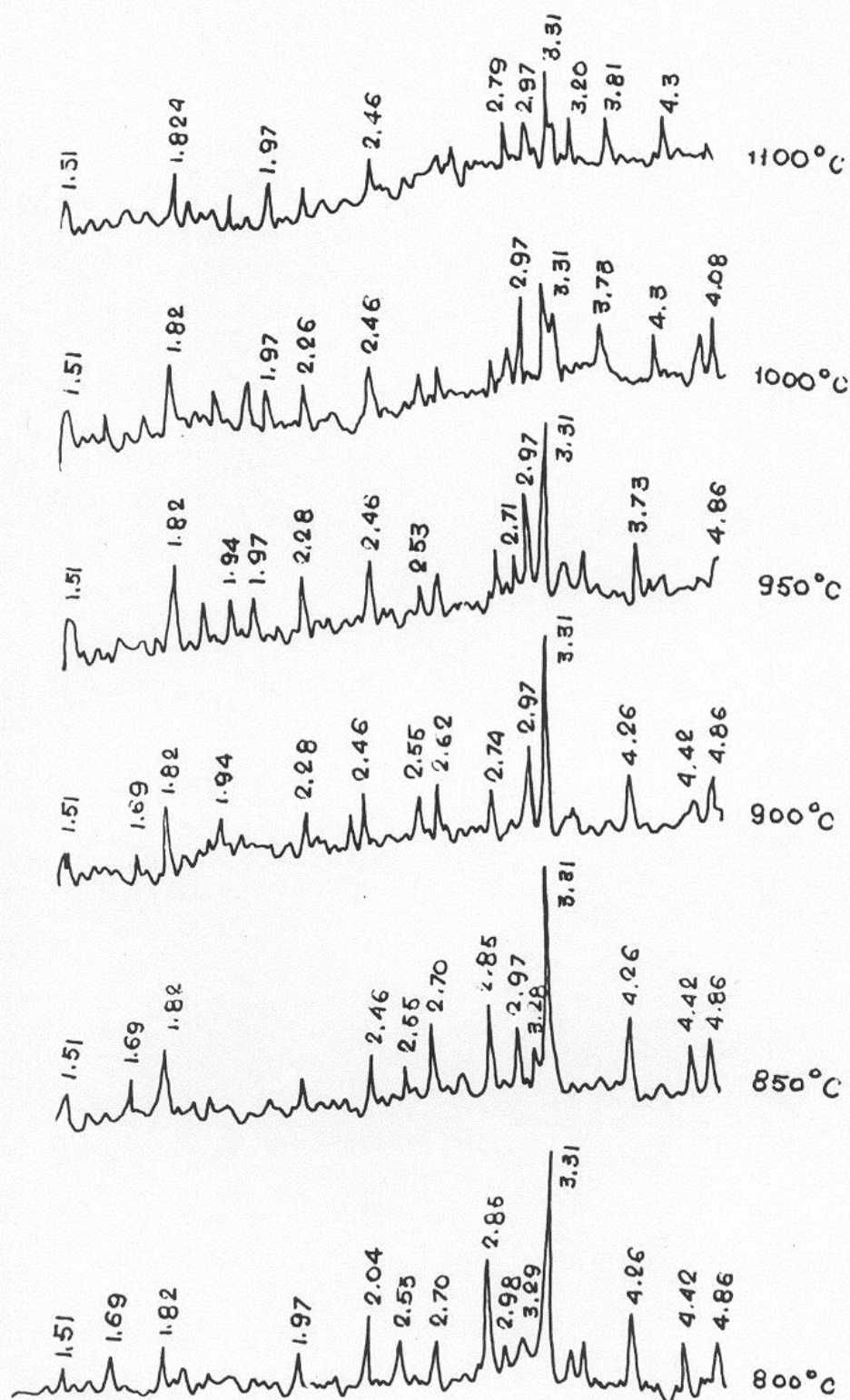


Рис.98 Рентгенограммы обожженных образцов в системе барханный песок - шлак - глина
 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,118$

объясняется по видимому процессами твердофазового спекания, происходящих в смесях основанного на диффузионном механизме.

При термообработке смесей 900°C (рис.96-98) наблюдается резкое повышение прочностных показателей образцов всей системы.

Если рассмотреть характер изменения физико-механических свойств образцов при $T=900^{\circ}\text{C}$ в зависимости от соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, то можно наблюдать следующую картину: изменение соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}$ от 0,46 до 0,24 сопровождается ростом прочности от 10,7 МПа до 12,4 МПа и снижением водопоглощения от 17,5 до 16,9%. Дальнейшее уменьшение соотношения от 0,24 до 0,118 сопровождается падением прочности от 12,4 МПа до 11,2 МПа. При этом соответственно средняя плотность снижается от 1,8 г/см³ до 1,77 г/см³, а водопоглощение повышается от 16,9 до 17,5%.

На рентгенограммах смесей с соотношениями =0,46; 0,34; 0,24 наблюдаются усиление дифракционных максимумов- волластонита/ β - $\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$ / $d/n=2,97$; $2,46\times 10^{-10}$ м с резким снижением рефлексов кварца $d/n= 3,31$; 2,45; $1,82\times 10^{-10}$ м, свидетельствующий об аморфизации этих минералов.

Таким образом, при этой температуре по видимому процессы спекания и кристаллизации происходят с участием жидкой фазы, образовавшихся за счет легкоплавких эвтектик. Так в смесях с соотношениями 0,46; 0,34; 0,24 в качестве основных кристаллических фаз выступает низкотемпературная форма волластонита и кварц. В результате в смесях образуется жесткий пространственный каркас, о чем свидетельствуют прочностные показатели термообработанных образцов.

Что касается относительно низких прочностных показателей при $\text{CaO}:\text{SiO} -0,118$ объясняется видимо, тем, что по данным рентгеноструктурного анализа в качестве кристаллических фаз в смеси в основном присутствует кварц и незначительное количество β - волластонита, а присутствие на рентгенограммах дифракционных максимумов минералов как монтморилло

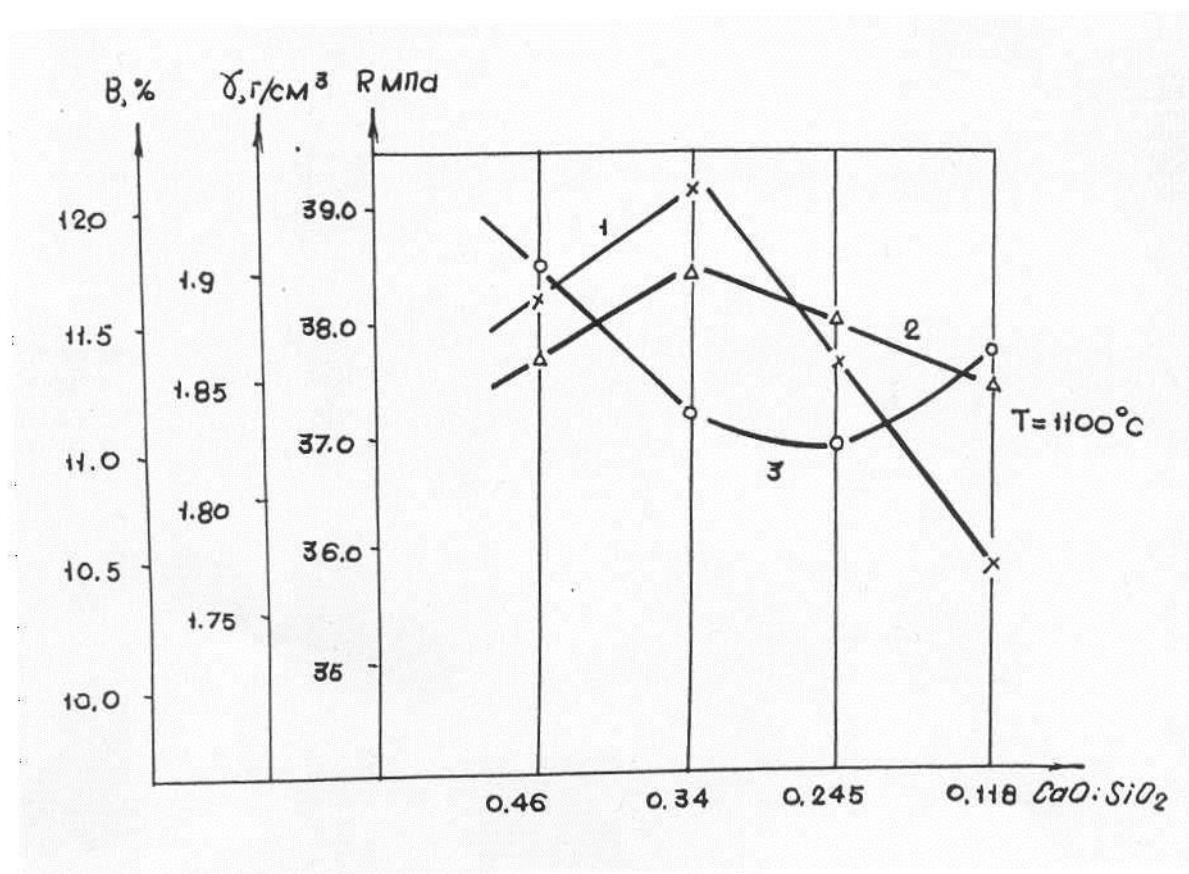


Рис. 99 Зависимость физико-механических свойств образцов от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ и температуры обжига
 1 - предел прочности при сжатии, МПа;
 2 - средняя плотность, г/см^3 ; 3 - водопоглощение, %

нит и полевой шпат следует предположить о недостаточной аморфизации этих глинистых частиц.

Следовательно, результаты анализа свидетельствует о низкой реакционной способности смеси при $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,118$, не позволяющие образовать определенное соотношение кристаллических и стеклофаз, обеспечивающие высокую прочность образцов.

Обжиг при температурах 950 и 1000°C приводит к значительному росту прочностных показателей образцов особенно у смесей с соотношениями 0,46; 0,34; 0,24. Максимальные прочностные показатели образцов в смесях с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,24$, что составляет 37,2 МПа.

В смесях с соотношениями 0,46- 0,245 на рентгенограммах наблюдается резкое увеличение рефлексов β - валлостонита со значительным снижением рефлексом кварца. Причем абсолютное увеличение основных линий β - валлостонита = $2,97 \times 10^{-10}$ м на рентгенограммах относятся к смесям с соотношением 0,245, а наименьшая выкристаллизация у смесей с соотношением 0,118. При

этом следует отметить, что высокие прочностные показатели достигаются в тех смесях где в продуктах обжига наибольшая кристаллизация β - валлостонита.

Под микроскопом обожженных при температуре 950°C наблюдается поризованные шлаковые зерна, закристаллизованные низкотемпературной формой валлостонита. В большой степени закристаллизованных шлаковых зерен наблюдается у образцов CaO:SiO₂ - 0,46 и 0,34 и в меньшей степени у CaO:SiO₂= 0,118.

Между шлаковыми зернами расположены частично аморфизованные глинистые минералы и обломки кварца. Наблюдается появление стекла с показателем преломления 1,500 - 1,520, что свидетельствует о появлении эвтектических расплавов. Полевой шпат подвержен частичной трещиноватости. На рентгенограмме появились рефлексы тридимита $d/n = 1,77; 3,73 \times 10^{-10}$ м.

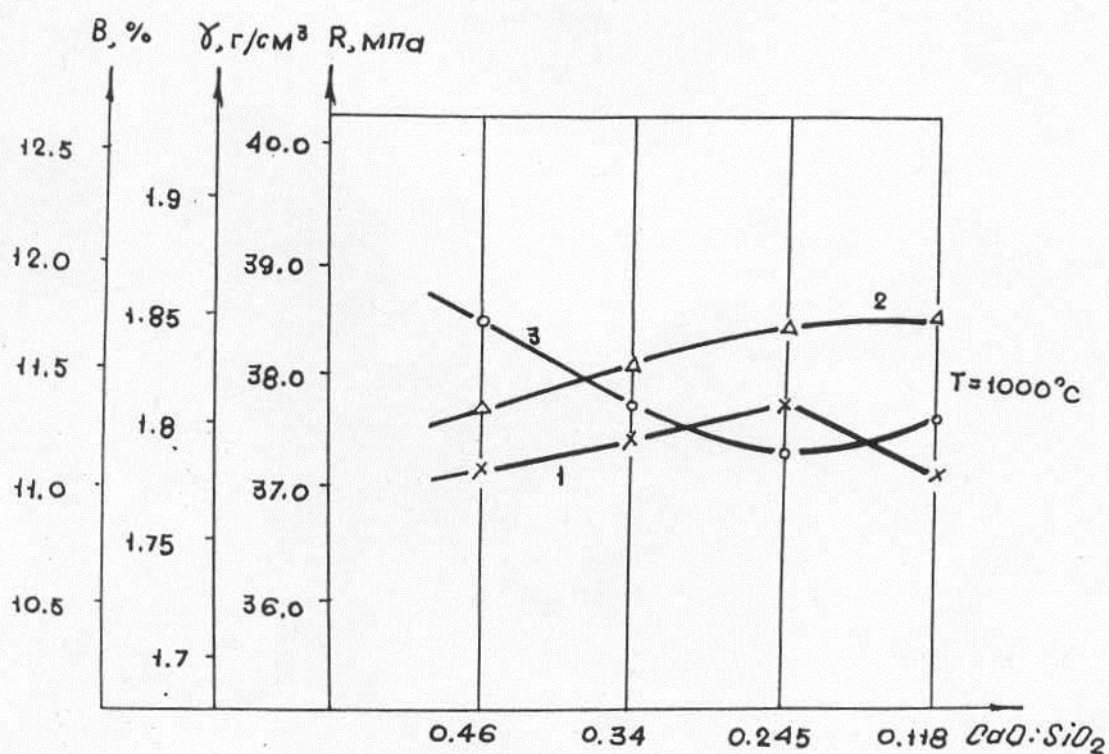
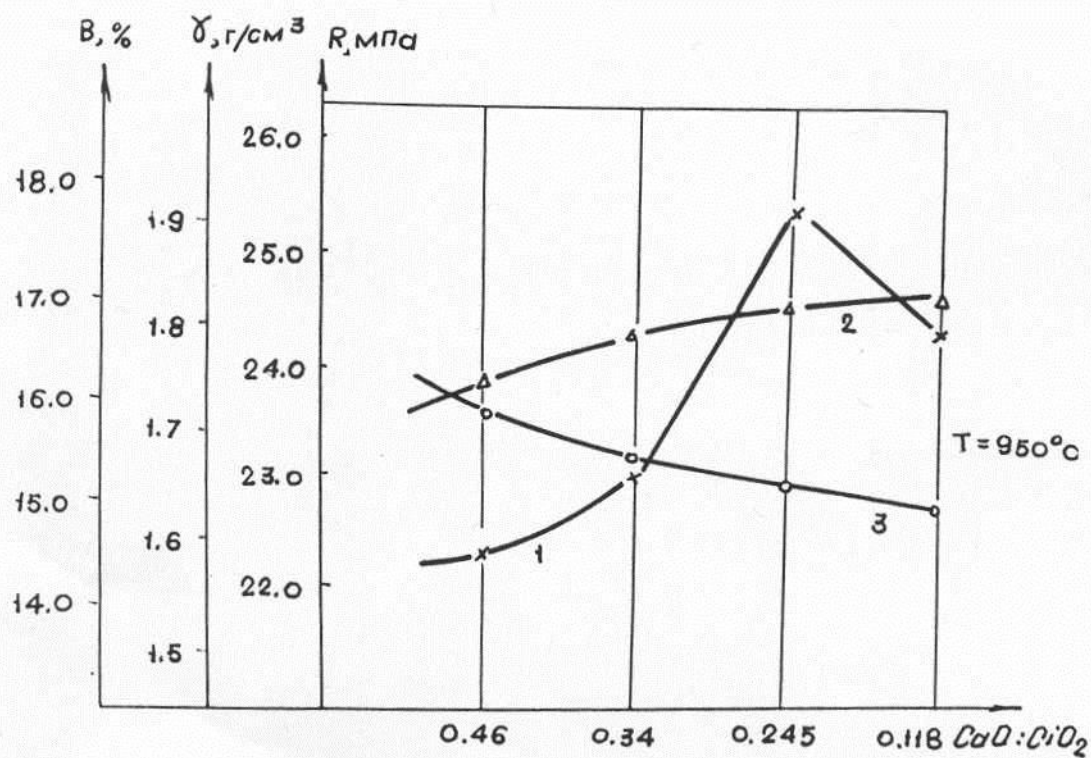


Рис. 100

Зависимость физико-механических свойств образцов от соотношения CaO:SiO₂ и температуры обжига
 1 - предел прочности при сжатии, МПа;
 2 - средняя плотность, г/см³; 3 - водопоглощение, %

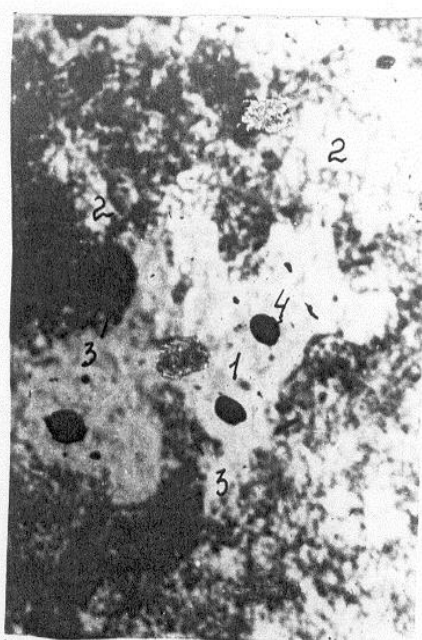
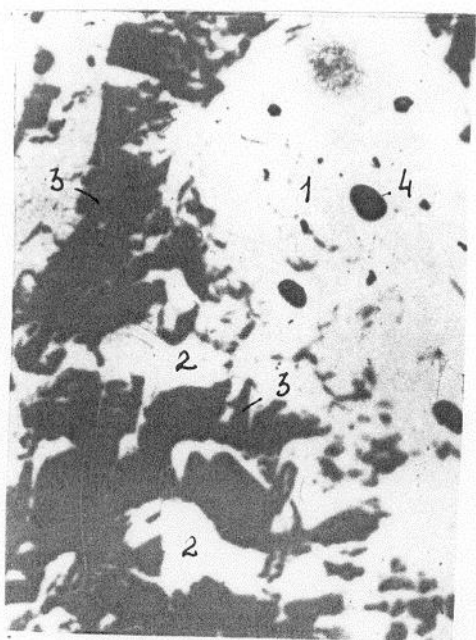
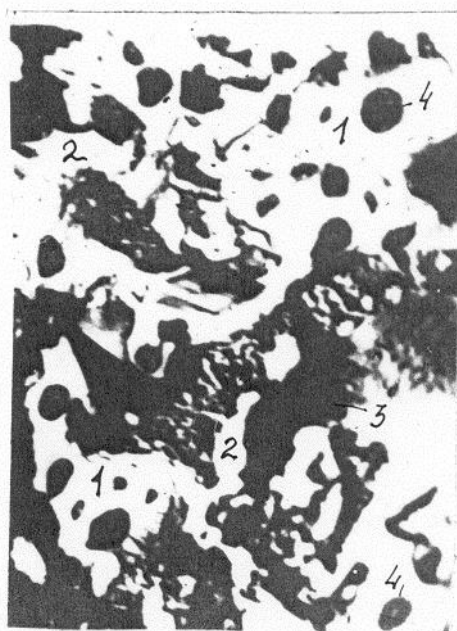
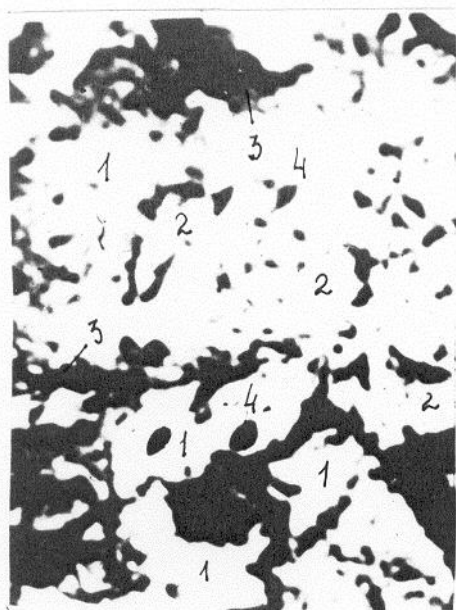


Рис.101 Микрофотографии обожженных образцов в сырьевой системе барханный песок - шлак - глина. $T = 950^{\circ}\text{C}$
 а) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,46$, б) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,34$, в) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,245$,
 г) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,118$,
 1 - зерна шлака, 2 - обломки кварца, 3 - связующая масса, 4 - поры

С повышением температуры обжига до 1100°С наблюдается дальнейший рост прочности образцов с соотношениями CaO: 0,46; 0,34 от 38,2 МПа до 39,0 МПа, а в смесях с соотношениями 0,24; 0,118 рост прочности незначительны и составляет 37,5 МПа и 35,8 МПа соответственно.

Средняя плотность обожженных образцов с соотношениями 0,46; 0,34; 0,24 увеличивается от 1,85 до 1,89 г/см³, а водопоглощение снижается от 11,7 до 11,0. У смесей с соотношениями 0,118 средняя плотность образцов составляет 1,84 г/см³, а водопоглощение находится в пределах 11,8.

На термообработанных образцах при 1100°С происходят структурные изменения. На рентгенограмме смесей основной дифракционный максимум низкотемпературного волластонита практически сохраняет свою интенсивность при резком падении интенсивности пиков кварца.

Проба образца, обожженного при 1100°С отличаются тем, что содержание стекла с показателем стекла преломления $N = 1,5 - 1,52$ увеличилось, пористость шлаковых зерен сохраняется. Обломки кварца подвержены большому изменению и трещиноватости. Шлаковые зерна, закристаллизованные волластонитом и обломки кварца прочно соединены аморфизованными глинистыми минералами в смеси со стеклом.

Кроме того, наблюдается частичный переход низкотемпературной формы валлостонита в высокотемпературную α - форму $d/n = 3,42; 3,23; 2,8 \times 10^{-10}$ м. Структурные изменения смесей с соотношением CaO:SiO₂ - 0,118 включает процессы полиморфного превращения кварца в тридимит $d/n = 4,3; 3,81 \times 10^{-10}$ м.

Таким образом, в интервале температур термообработка 850 - 1100°С в сырьевой системе барханный песок - шлак - глина происходят сложные процессы структурообразования, которые должны быть учтены при дальнейших исследованиях по выбору технологических параметров получения изделий.

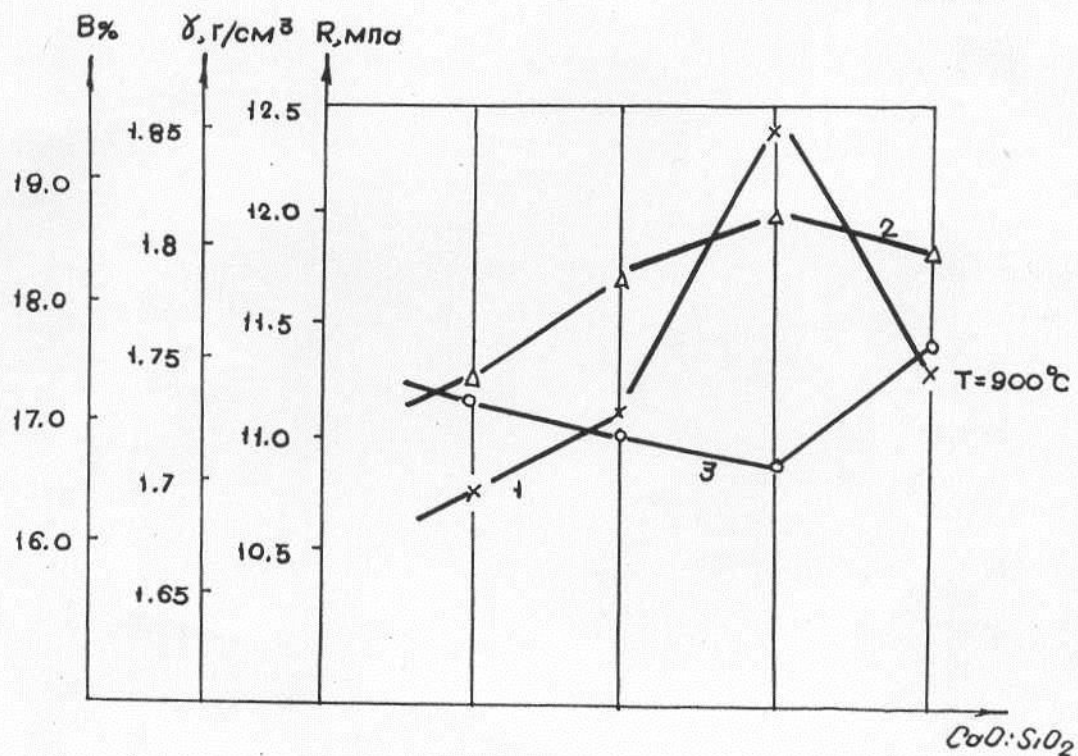
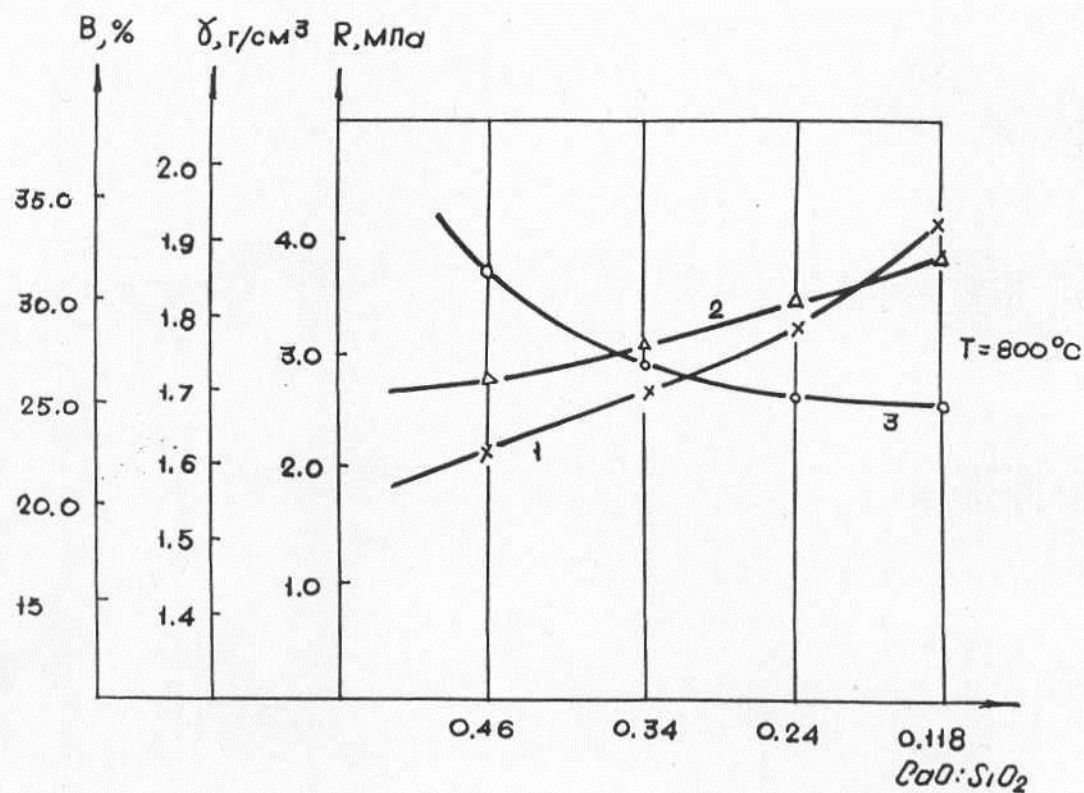


Рис.102

Зависимость физико-механических свойств образцов от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ и температуры обжига
 1 - предел прочности при сжатии, МПа;
 2 - средняя плотность, г/см^3 ; 3 - водопоглощение, %

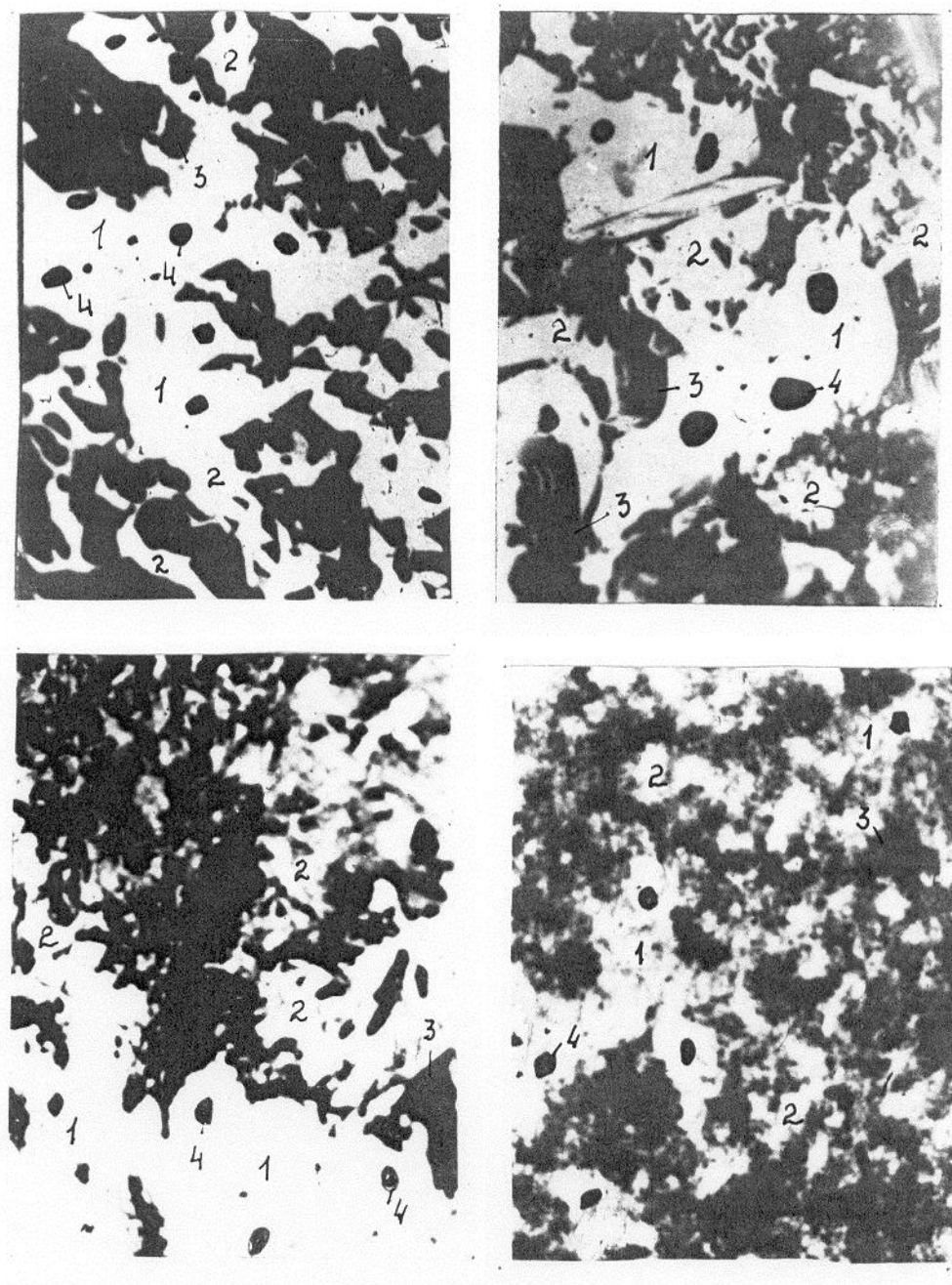


Рис.103 Микрофотографии обожженных образцов в сырьевой системе барханый песок - шлак - глина. $T = 1100^{\circ}\text{C}$
 а) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,46$, б) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,34$, в) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,245$,
 г) $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,118$,
 1 - зерна шлака, 2 - обломки кварца, 3 - связующая масса, 4 - поры

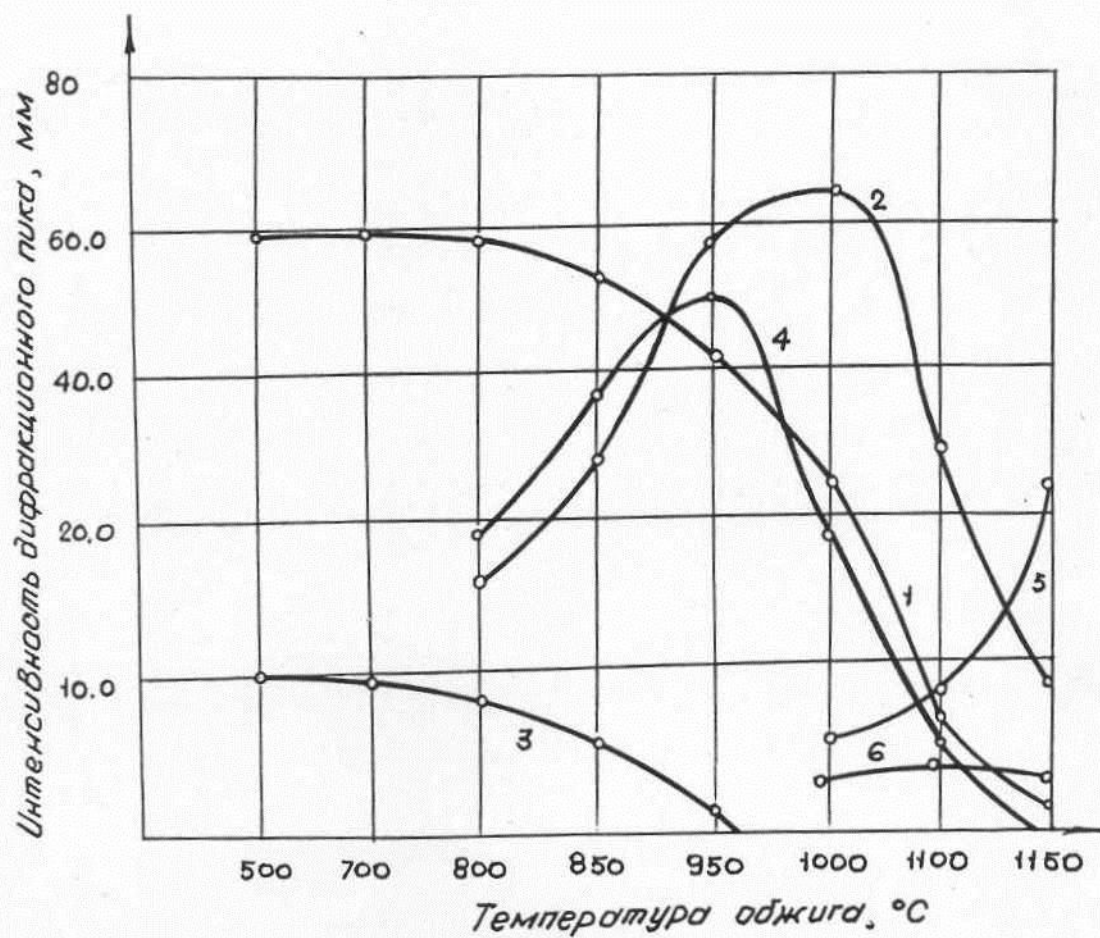


Рис.104

Относительные изменения фазового соотношения
в зависимости от температуры обжига в системе
барханный песок - шлак - глина
1 - кварц, 2 - β-волластонит, 3 - глинистые минералы
(монтмориллонит, полевой шпат), 4 - мелилит,
5 - α-волластонит

По результатам исследований для рассматриваемой системы получены относительные изменения фазового соотношения, в зависимости от температуры обжига (рис.72).

6.3. Влияние температуры обжига на физико-механические свойства керамических масс.

Исследования проводились на тех же составах керамических масс, что использованы при изучении фазовых превращений. Из оптимальных составов сырьевых смесей формовались образцы кубы (5x5x5) методом полусухого прессования. Давление прессования 15 МПа. Обжиг производили в печи с карбидокремниевыми нагревателями с выдержкой в соответствующих температурах 1 час.

Максимальная температура обжига подбиралась в зависимости от состава шихты. Изменение линейных размеров образцов оценивали по кривой дилатометрического исследования.

Для исследования выбрали наиболее важные эксплуатационные характеристики керамики как прочность при сжатии, плотность и водопоглощение обожженных образцов.

С ростом температуры от 600 до 700 °С наблюдается незначительное повышение прочности образцов рассматриваемой системы. Однако обладают низкими показателями прочности. При этом водопоглощение снижается, прочность повышается.

Дилатометрические кривые образцов в интервалах температур 615- 667°С (ШГ) представлены горизонтальной "площадкой" характеризующей отсутствие каких-либо изменений линейных размеров. При подъеме температур до 700°С на кривой наблюдаются незначительная усадка. Фазовые изменения в указанном интервале температур не обнаружены, что подтверждается рентгенофазовым и петрографическими анализами (см. рис.105-108) Структура

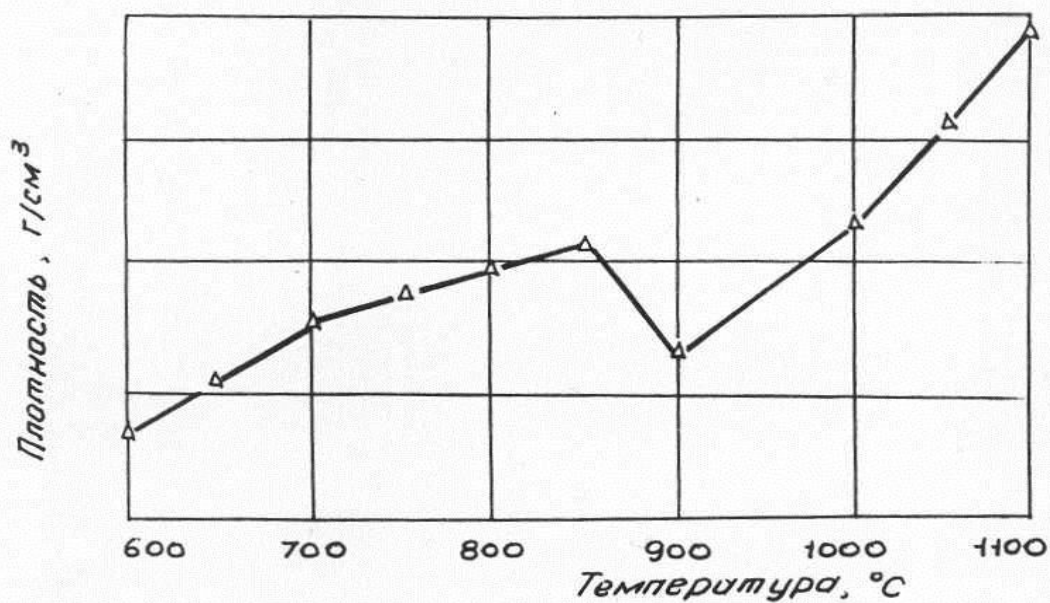


Рис. Изменение плотности керамических масс в зависимости от температуры обжига в системе глинистые сланцы - шлак

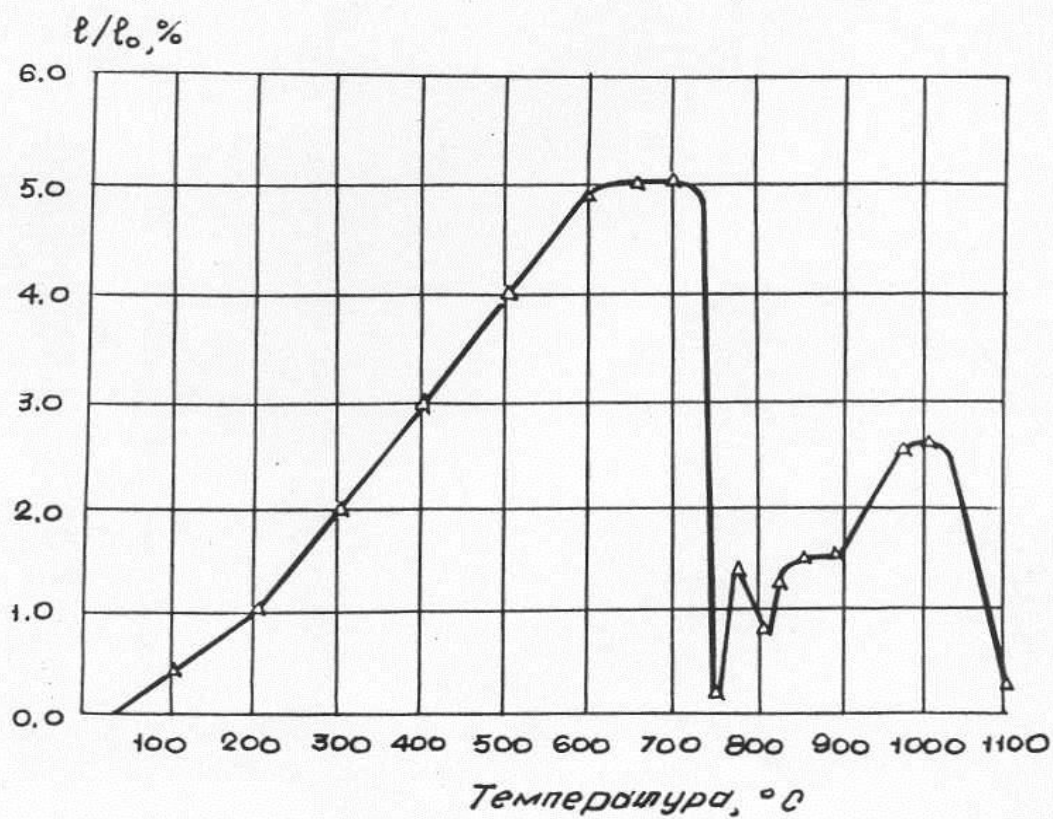


Рис.105 Дилатометрические кривые образцов в системе глинистые сланцы - шлак

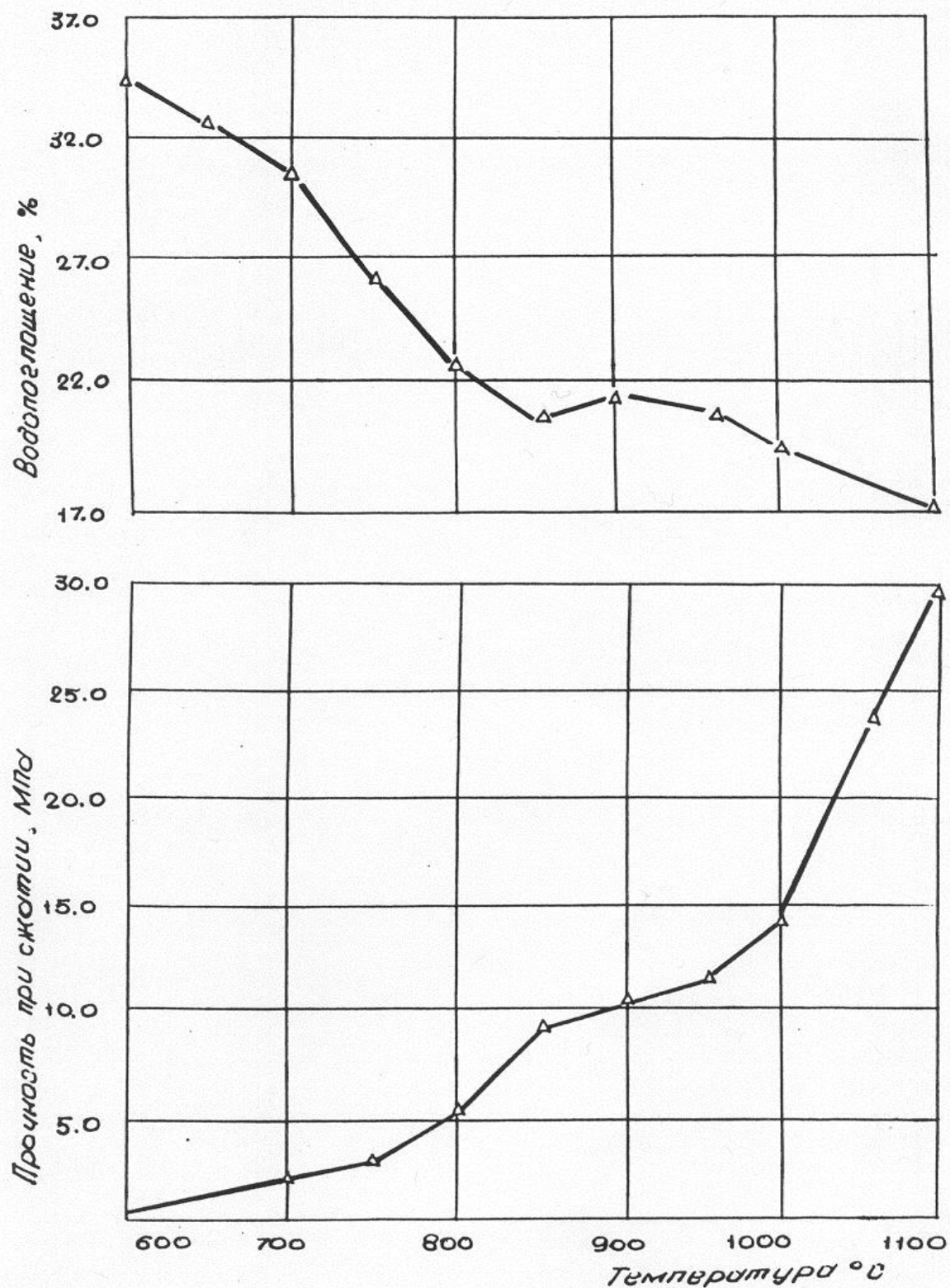


Рис.106 Изменения водопоглощения и прочности при сжатии в зависимости от температуры обжига в системе глинистые сланцы - шлак

образцов систем сложена аморфной составляющей гранулированного фосфорного шлака, сохраняющего свое рентгеноаморфное состояние и минералами глинистых компонентов. Следовательно, незначительная усадка и соответственно незначительный рост прочности образцов достигается за счет спекания глинистых компонентов, присутствующих в составе смеси систем.

Дальнейший рост температуры от 700 до 850°C приводит к снижению водопоглощения, повышению плотности и прочности образцов. Определяющим фактором изменений является процесс диффузии. В условиях повышения температур она обуславливает высокую активность кристаллических решеток компонентов вследствие появления вакансии на местах, ранее занятых H_2O и CO_2 .

Результатом взаимодействия дефектных кристаллов друг с другом является спекание, кристаллизация, собирательная рекристаллизация и образование кристаллов новых соединений. В действительности на дилатометрических кривых (см. на рис.106) в указанных интервалах температур наблюдается интенсивная усадка с последующим расширением образцов, свидетельствующая о наступлении процессов спекания и собирательной рекристаллизации систем. Кривые ДТА (см. рис. 105-107) и результаты рентгенофазового, а также петрографического анализов (см. рис.63-72) свидетельствуют о начале кристаллизации основной кристаллической фазы фосфорных шлаков волластонита.

В интервале температур 850-900°C в системе наблюдается снижение плотности и повышение водопоглощения образцов. При этом интенсивность роста прочности несколько замедляется.

Как показали рентгенофазовые и петрографические анализы в системах происходит интенсивная кристаллизация фосфорных шлаков, которая препятствует контакту между частицами. Одновременно происходит поризация шлакового стекла и процесс вторичной рекристаллизации, что вызывает расширение образцов. Следовательно, увеличивается пористость и водопоглощение, а плотность снижается.

Образовавшееся небольшое количество жидкой фазы в некоторой степени связывает частицы, тем самым сохраняет доступные прочностные характеристики образцов.

Дальнейший объем температуры способствует повышению прочности и плотности, снижению водопоглощения образцов. Наиболее интенсивный рост прочности в системе наблюдается в интервале температур 1000-1050°C.

По данным рентгенофазового и петрографического анализов в указанных интервалах температур наблюдается наибольшая выкристаллизация волластонита, которая составляет основу структуры. Кроме того, увеличивается содержание эвтектических расплавов за счет изменения и дегидрации глинистых минералов. При этом пористость остаточного шлакового стекла сохраняется.

На дилатометрических кривых наблюдается интенсивная усадка, характеризующая повышение степени спекания образцов систем.

Следовательно, протекает процесс растворения твердой фазы в жидкой в первую очередь в местах контакта, в результате чего происходит дальнейшее сближение кристаллов с образованием прочных контактов.

6.4. Исследование и разработка технологических параметров получения стеновой керамики в сырьевых системах глинистые сланцы - шлак, барханный песок - шлак - глина.

6.4.1. Подготовка сырьевых материалов.

Для получения пресспорошков полуфракционного состава сырьевую смесь рассматриваемых систем размалывали в лабораторной шаровой мельнице. Глинистые сланцы предварительно подвергались дроблению с размерами кусков 25-30 мм.

Для проверки зернового состава с соответствии интегральным кривым Андреасана, (263) готовились четыре партии порошков, удельную поверхность которых оценивали по прохождению через сито 0,9; 0,63; 0,315; 0,14.

Анализ зернового состава этих пресспорошков и нанесение их на график показали, что кривые распределения порошков прошедшие через сито 0,63 и 0,315 располагаются между интегральными кривыми.

Поэтому при дальнейших исследованиях по подбору зернового состава рассматриваемых систем в целом ориентировались на полученные данные полуфракционных порошков.

Для достижения поставленной цели, которые были сформулированы в главе 4 для рассматриваемых систем исследовались влияния совместного помола на комплекс формовочных свойств масс.

В качестве критерия, определяющих формовочные свойства сырьевых систем принимали плотность сырца и сырцовую прочность отформованных образцов. Формовочную влажность и давление прессования принимали постоянным и составляло 8-10% и 15,0 МПа соответственно.

Результаты экспериментальных исследований представлены на рис...

Как показывают полученные данные, с увеличением длительности помола плотность отформованного сырца постепенно возрастает.

В системе глинистые сланцы - шлак интенсивный рост плотности сырца наблюдается с продолжительностью помола до 150 мин.

При этом плотность сырца, полученных раздельным помолом составляет 1,96-1,97 г/см³, а плотность сырца совместного помола достигает 2,1-2,2 г/см³, что выше на 7-8% по сравнению со значениями плотности сырца раздельного помола.

В системе барханный песок - шлак - глина значительный рост плотности достигает при длительности помола 180 мин., т.е. для достижения максимальной плотности в данной системе необходимо некоторое увеличение длительности помола.

Плотность сырца с длительностью помола 180 мин. составляет 2,1-2,2 г/см³ при раздельном помоле 2,3-2,4 г/см³ при совместном помоле, т.е. и в этой системе совместных помол сырьевых смесей позволяет получать более плотный сырец, чем в раздельном помоле.

С увеличением длительности помола от 150 до 210 в системе глинистые сланцы - шлак от 180 до 210 мин в системе барханный песок - шлак - глина наблюдается некоторое снижение разниц плотностей сырцов, что свидетельствует о том, что при достижении определенной удельной поверхности сырьевых смесей разница между плотностью сырца раздельного с совместного помола незначительны.

Повышенные значения плотности сырца, полученных совместным помолом подтверждается изменениями сырцовой прочности образцов.

В системе глинистые сланцы - шлак интенсивный рост сырцовой прочности наблюдается в пределах продолжительности помола 150-210 мин.

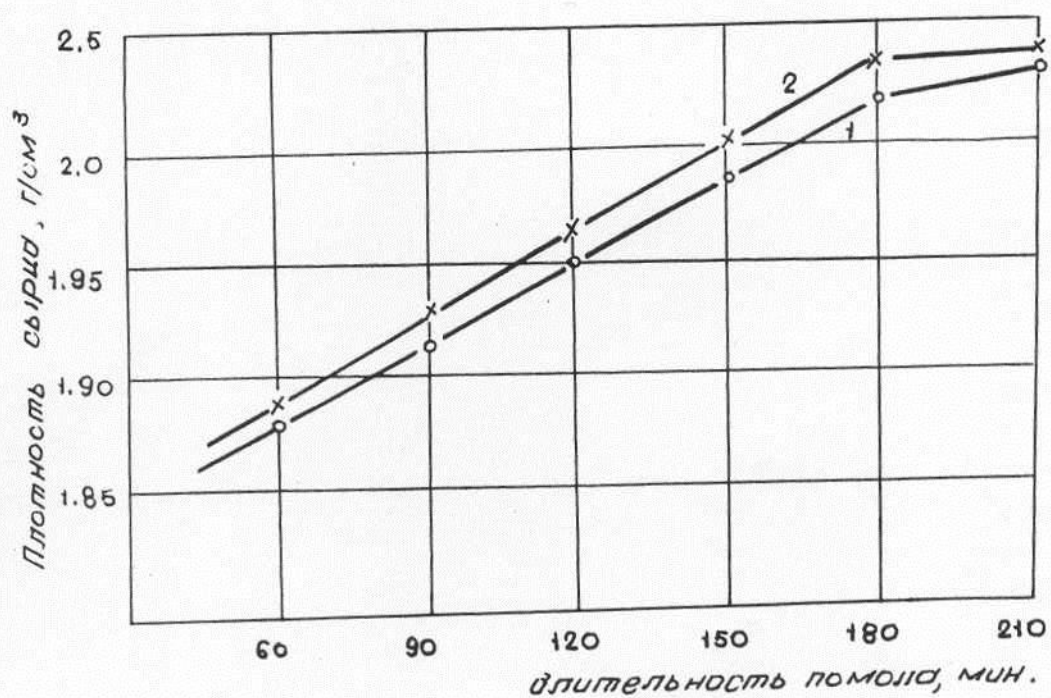
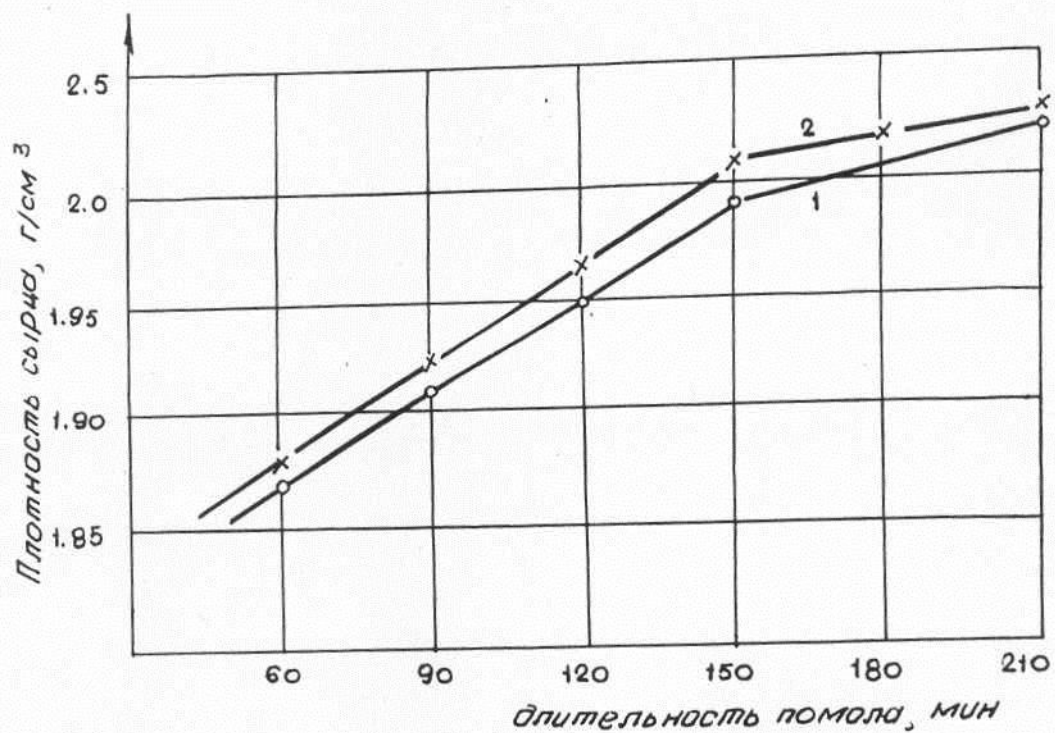


Рис. 107

Изменение плотности сырка в зависимости от длительности помола. а - система глинистые сланцы - шлак, б - система барханный песок - шлак - глина;
1 - раздельный помол, 2 - совместный помол

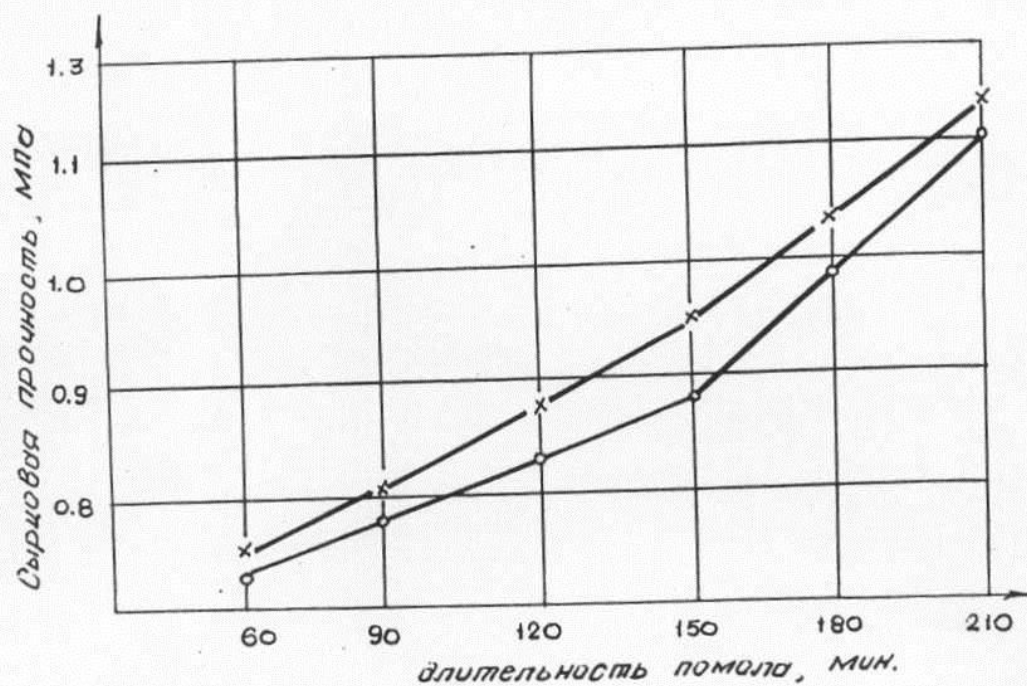
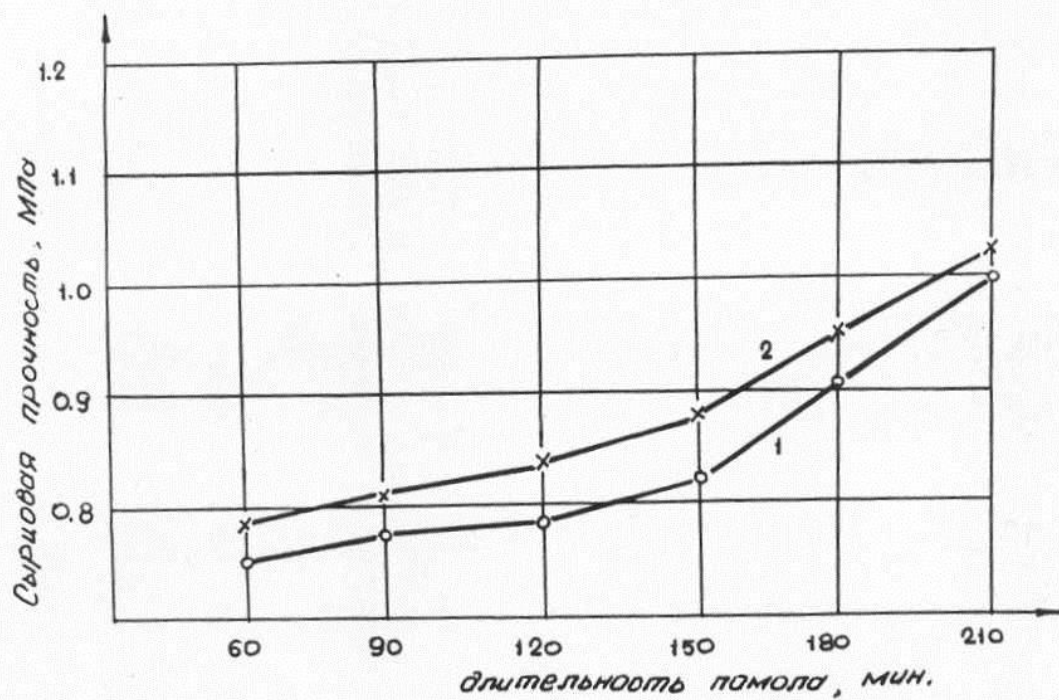


Рис. 108

Изменение сырцовой прочности образцов в зависимости от длительности помола.

а - система глинистые сланцы - шлак, б - система барханный песок - шлак - глина;

1 - раздельный помол, 2 - совместный помол

В пределах продолжительности помола от 60-150 мин рост сырцовой прочности образцов имеет равномерный характер.

Аналогичная картина происходит и в системе барханный песок - шлак - глина. Однако показатели прочности сырца рассматриваемой системы, при прочих равных условиях, несколько выше.

Видимо процесс гомогенизации сырьевых систем, определяющих их формовочные свойства в системе барханный песок - шлак - глина происходят быстрее чем в системе глинистые сланцы - шлак.

Для исследования влияния раздельного и совместного помола на физико-механические свойства термообработанных образцов из сырьевых смесей полученных раздельным с совместным помолом, формовались образцы кубы (5х5х5 см) и обжигались в печи с карбидокремниевыми нагревателями.

Образцы обжигались при температуре 1000°C с экспозицией при максимальной температуре 1 час.

В качестве критерия, определяющих физико- механические свойства термообработанных образцов принимали прочность при сжатии(МПа) и водопоглощение (%).

Результаты проведенных исследований показаны на рис..107-108

Как показывают полученные данные в рассматриваемых системах с увеличением длительности помола наблюдается рост прочности при сжатии и снижении водопоглощения образцов. При этом прочность при сжатии образцов, полученных совместным помолом выше, а водопоглощение ниже, чем у образцов раздельного помола.

Изменения прочности при сжатии водопоглощения термообработанных образцов имеет пропорциональную зависимость от формовочных свойств т.е., чем выше плотность и прочность сырца, тем выше показатели прочности при сжатии.

В системе барханный песок - шлак - глина значительный рост прочности образцов раздельного помола достигается при продолжительности 210 мин.

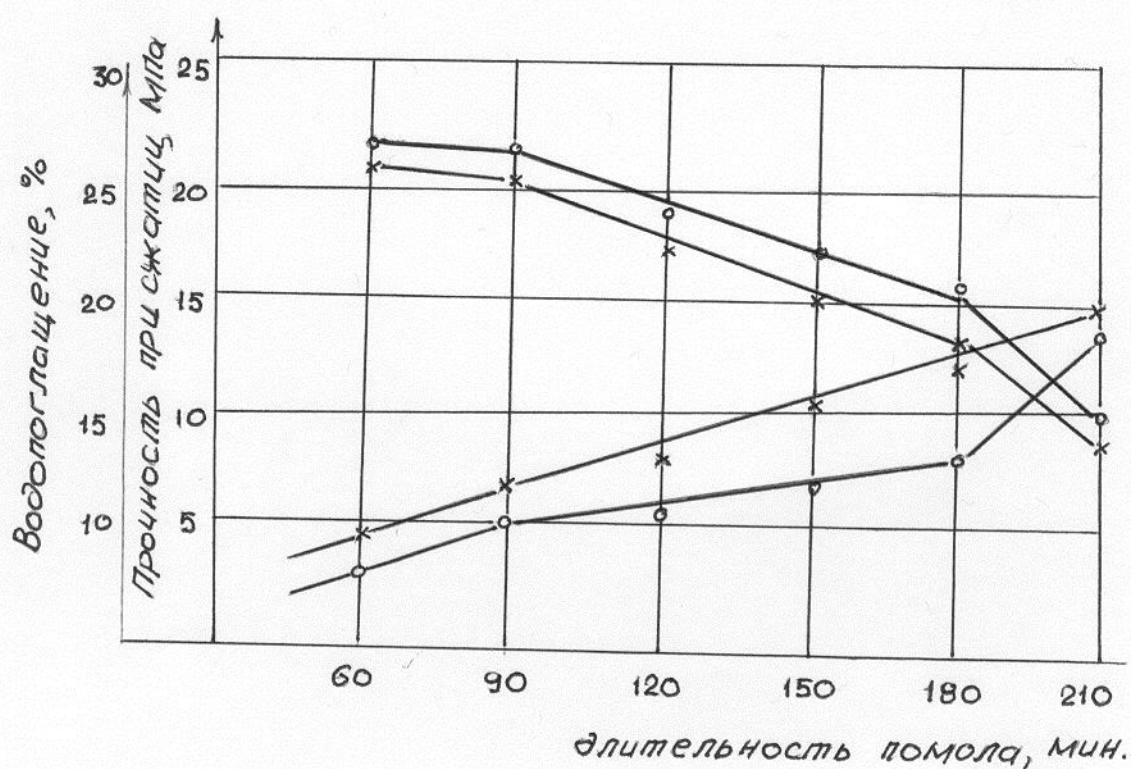
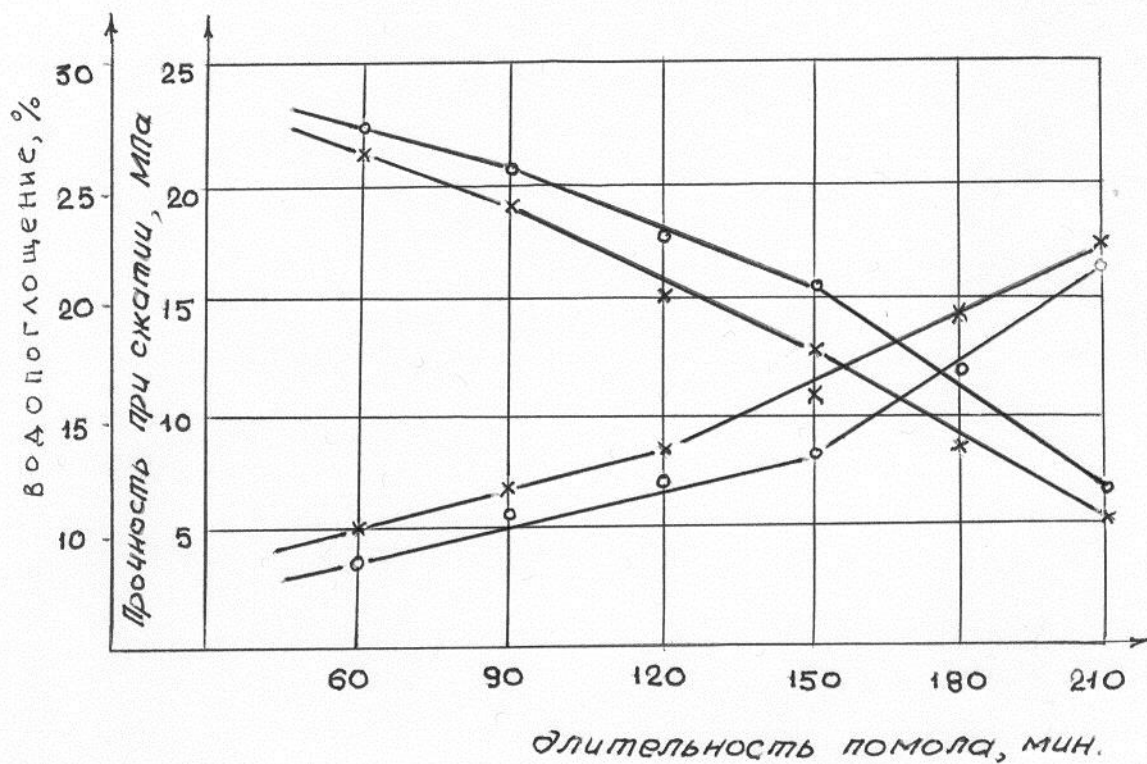


Рис.109

Изменения прочности при сжатии (1, 1') и водопоглощения (2, 2') термообработанных образцов.

а - система глинистые сланцы - шлак; б - система барханный песок - шлак - глина

1, 2 - раздельный помол; 1' 2' - совместный помол.

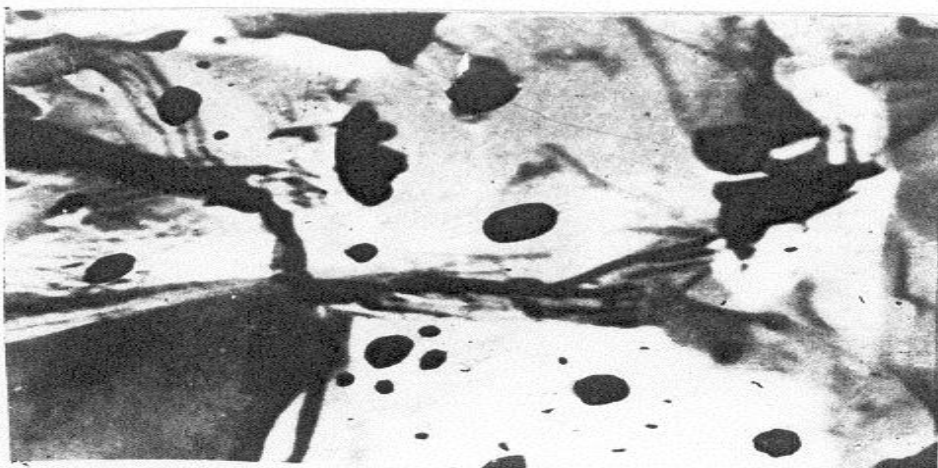


Рис. 110 Микрофотографии обожженных образцов при температуре 1000°C . (совместный помол)
 а - система глинистые сланцы-шлак
 б - система барханный песок-шлак-глина

мин, тогда как при совместном помоле уже при длительности помола 150 мин прочность при сжатии обожженных образцов составляет 11,0-11,5 МПа.

В системе глинистые сланцы - шлак наиболее интенсивный рост показателей прочности достигаются в пределах продолжительности помола 150-210 мин.

В целом прочность при сжатии образцов, полученных совместным помолом выше чем у отдельных на 10-12% в системе барханный песок - шлак - глина и 13-15% в системе глинистые сланцы - шлак.

Микроструктура термообработанных образцов отдельного помола рассматриваемых систем представлены в виде отдельных шлаковых зерен и аморфизованными глинистыми массами, расположенных между ними .

Микроструктура термообработанных образцов совместного помола отличаются тем, что составляющие структуры шлаковые зерна и глинистые массы представлены не в виде отдельных зерен, а в виде взаимно вклинивающихся частиц.(рис...110)

Экспериментальное обоснование, полученное в главе для систем шлак - глина - зола , шлак - суглинок - угольная пыль. о повышении активности прес-спорошка к формованию и термообработке в процессе совместного помола, подтверждается и для систем глинистые сланцы - шлак и барханный песок - шлак - глина.

6.4.2. Исследование и подбор технологических параметров на стадии формования.

На начальном этапе исследования проводились по определению фракционного состава рассматриваемых сырьевых систем по методике принятых в гл. 5.4.2.

Поиск оптимального зернового состава систем осуществляли путем варьирования соотношений крупных, средних и тонких фракций.

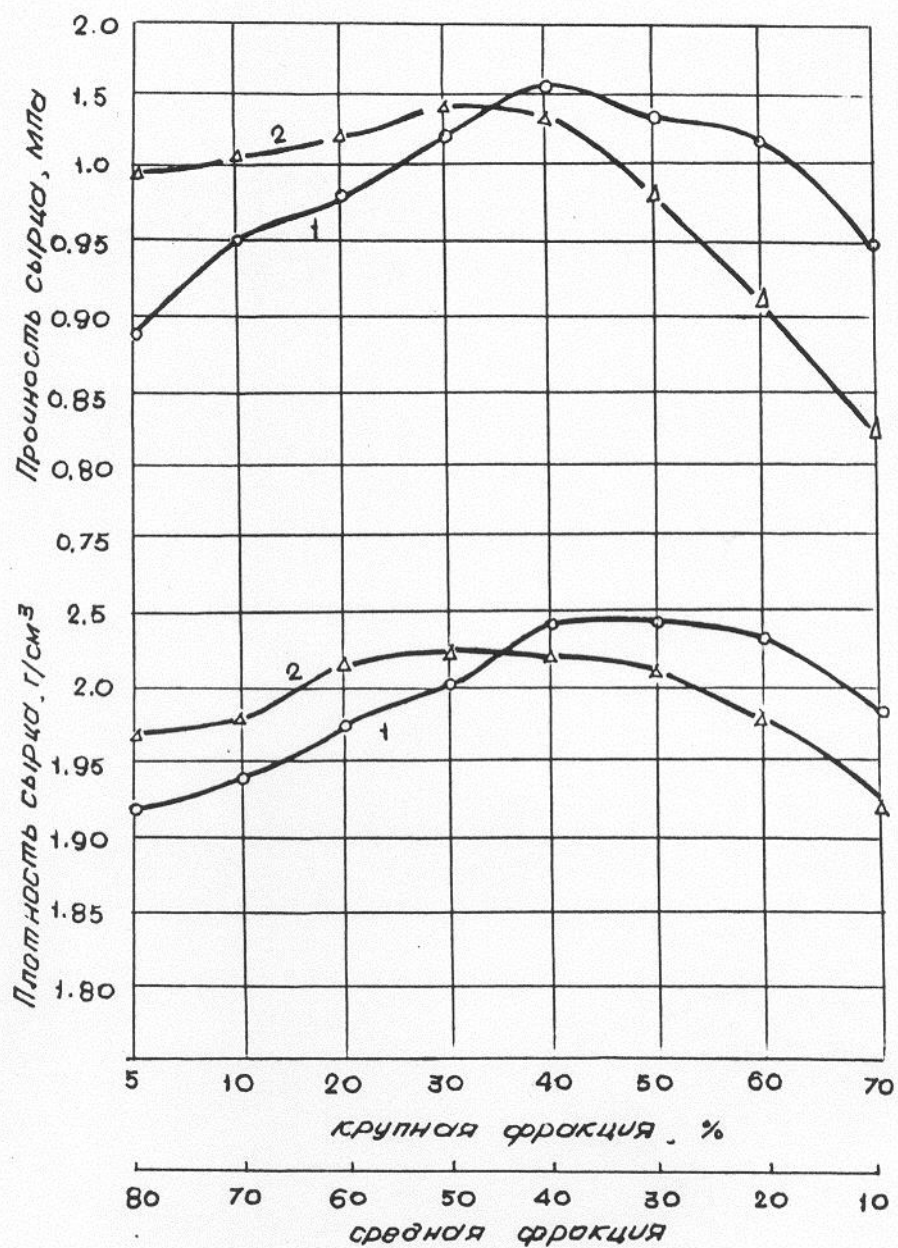


Рис.111

Зависимость формовочных свойств образцов
от фракционного состава
1 - система глинистые сланцы - шлак
2 - система барханный песок - шлак - глина

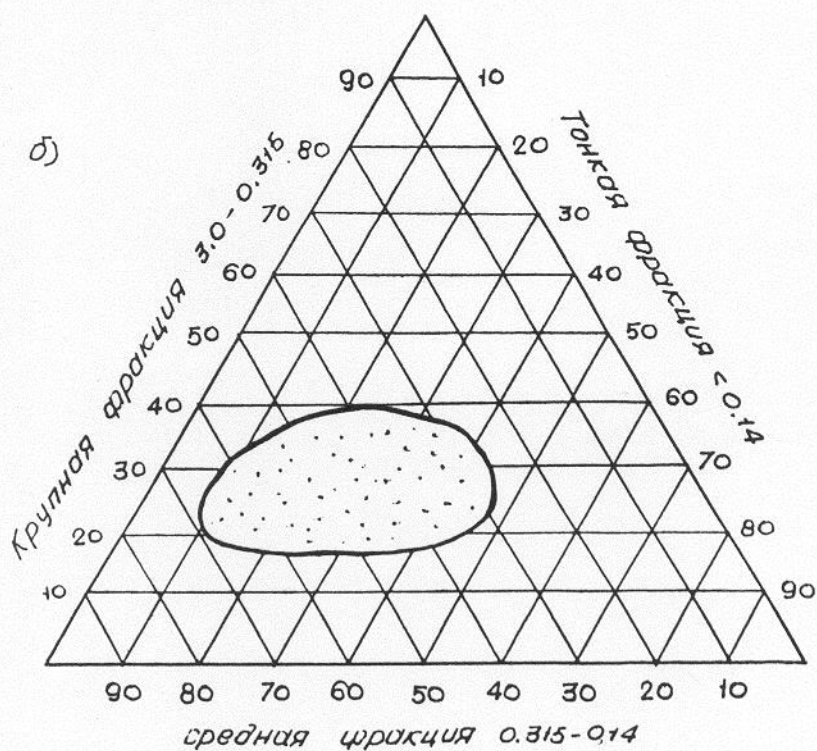
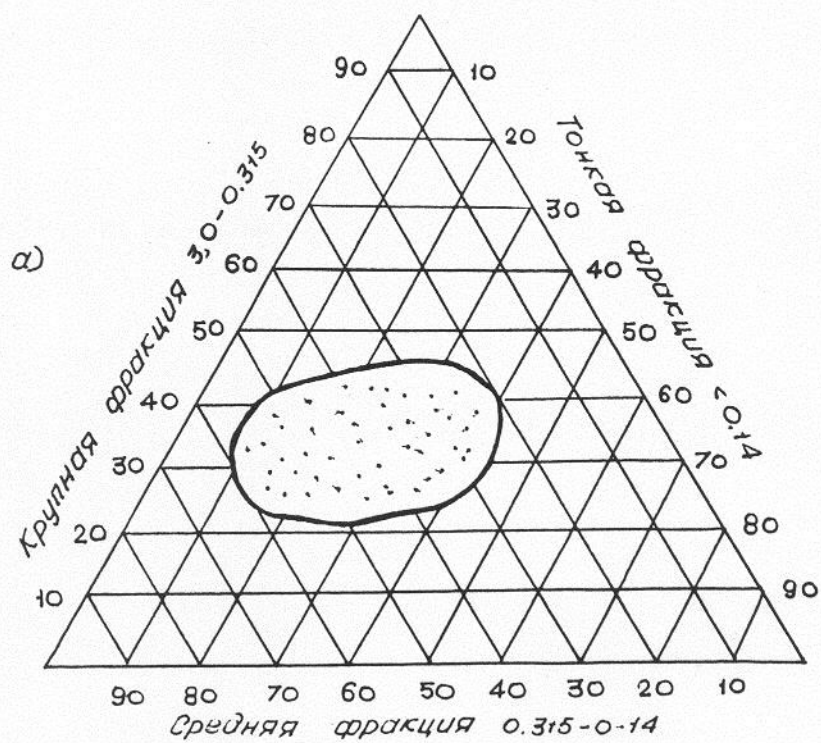


Рис. 112 Диаграмма оптимального фракционного состава сырьевых систем
 а - сырьевая система глинистые сланцы - шлак,
 б - сырьевая система барханный песок - шлак - глина

За критерий максимальной уплотняемости принимали плотность прессовых и сырцовую прочность свыше отформованных образцов кубов (5х5х5).

Результаты проведенных исследований представлены на рис...111-114. Как видно из рис.77 увеличение содержания крупной фракции и соответственно снижение средней фракции до некоторой степени повышает плотность сырца и сырцовую прочность образцов рассматриваемых систем.

В системе глинистые сланцы - шлак максимальные значения плотности и прочности сырца достигается при содержании крупных фракций 30-40%, а в системе барханный песок - шлак - глина 40-50%.

Сравнительно высокими показателями изучаемых свойств обладают сырьевая система барханный песок - шлак - глина. Это вероятно связано с тем, что тонкие глинистые частицы, содержащиеся в барханных песках увеличивает степень связанности совместно с глинами располагаясь между крупными и средними фракциями сырьевой системы.

Согласно данным экспериментальных исследований составлены диаграммы оптимального фракционного состава для сырьевых систем глинистые сланцы - шлак и барханный песок - шлак - глина (рис.112)

Следующим этапом исследования явилось изучение зависимостей, степени уплотнения от давления прессования и влажности масс, которые имеют первостепенное значение в технологии производства изделий методом прессования.

Результаты экспериментальных исследований по изучению вышеуказанных зависимостей для рассматриваемых систем представлены на рис.113

Как свидетельствует полученные данные наиболее интенсивный рост сырцовой прочности образцов наблюдается в интервале давления прессования 5-15 МПа. Показатели сырцовой прочности для систем глинистые сланцы - шлак, при давлении прессования 15 МПа составляет 1,3 МПа и 1,15 МПа системе барханный песок - шлак - глина.

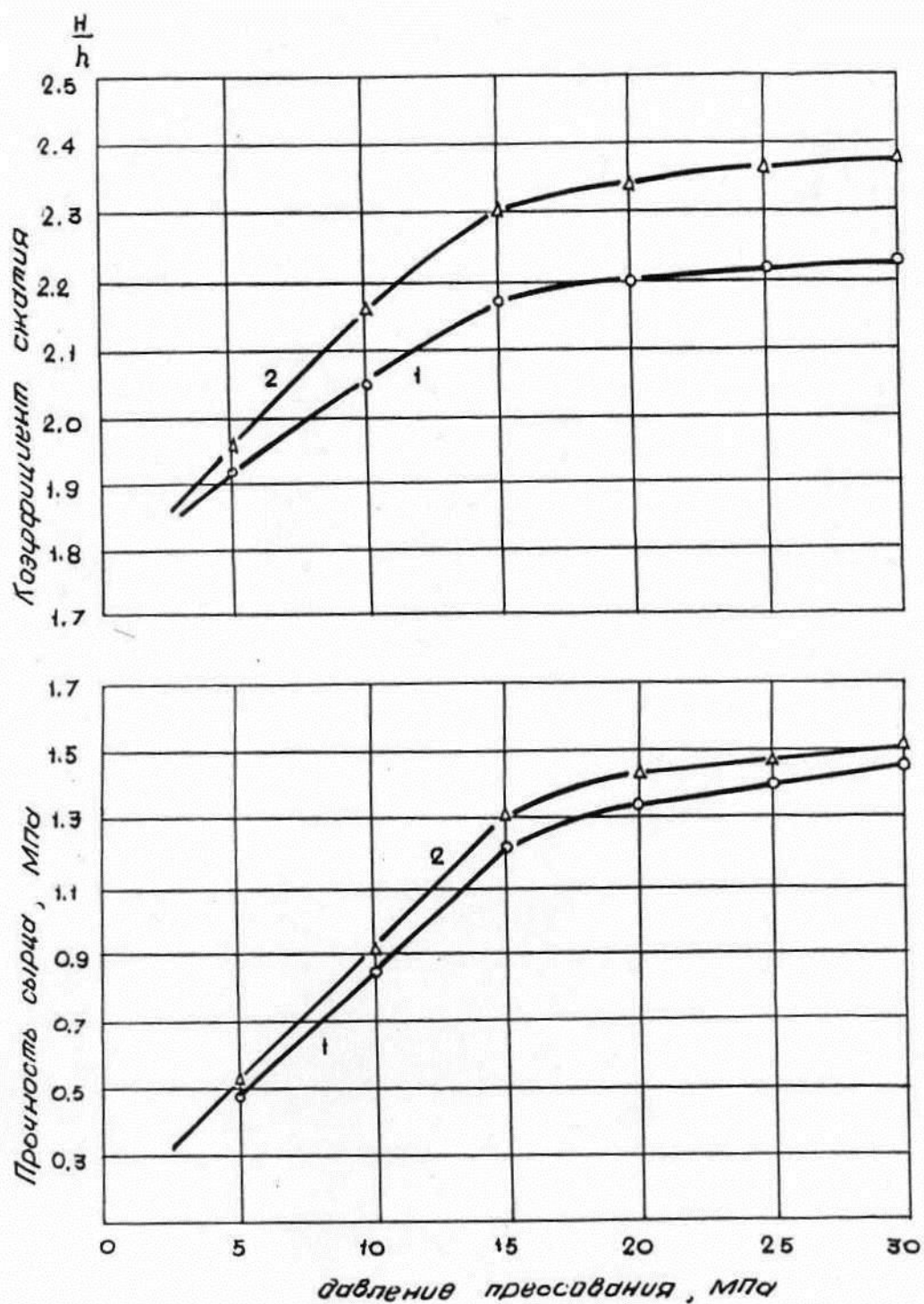


Рис. 113 Компрессионные кривые сырцовой прочности и степени уплотнения сырьевых смесей.
 1 - система барханный песок - шлак - глина;
 2 - система глинистые сланцы - шлак

Рост показателей сырцовой прочности образцов в указанных интервалах прессования сопровождается с увеличением степени уплотнения сырьевых систем. При этом показатели степени уплотнения системы глинистые сланцы - шлак выше чем у системы барханный песок - шлак - глина.

Дальнейшее увеличение давления прессования от 15,0 МПа до 20 МПа сопровождается некоторым увеличением степени уплотнения и ростом сырцово-й прочности образцов рассматриваемых систем.

Увеличение давления прессования от 20 до 30 МПа характеризуется незначительным ростом показателей степени уплотнения и сырцово-й прочности.

Следует отметить, что барханный песок - шлак - глина максимальная степень уплотнения образцов достигается уже при прессовании 25 МПа. Отформованные сырцы при давлении прессования 30 МПа склонны к трещино-образованию и частичным разрушениям.

Таким образом, начальная степень прессования для рассматриваемых систем при котором происходит упорядочение расположения частиц с увеличением координационного числа, достигаются при давлении прессования 15 МПа.

Вторая стадия прессования характеризуемое дальнейшим взаиморасположением и уплотнением частиц находится в пределах давления прессования 15-25 МПа для системы глинистые сланцы - шлак и 15-20 МПа для системы барханный песок - шлак - глина.

Третья стадия прессования, в котором уплотнения частиц происходят при фиксированных контактах и вызываемое упругие деформации, для системы глинистые сланцы - шлак достигаются в интервале 25-30 МПа, и в пределах 20-25 МПа для системы барханный песок - шлак - глина.

С целью определения формовочной влажности для сырьевых систем изучалось влияние влажности на сырцовую прочность полуфабриката от-

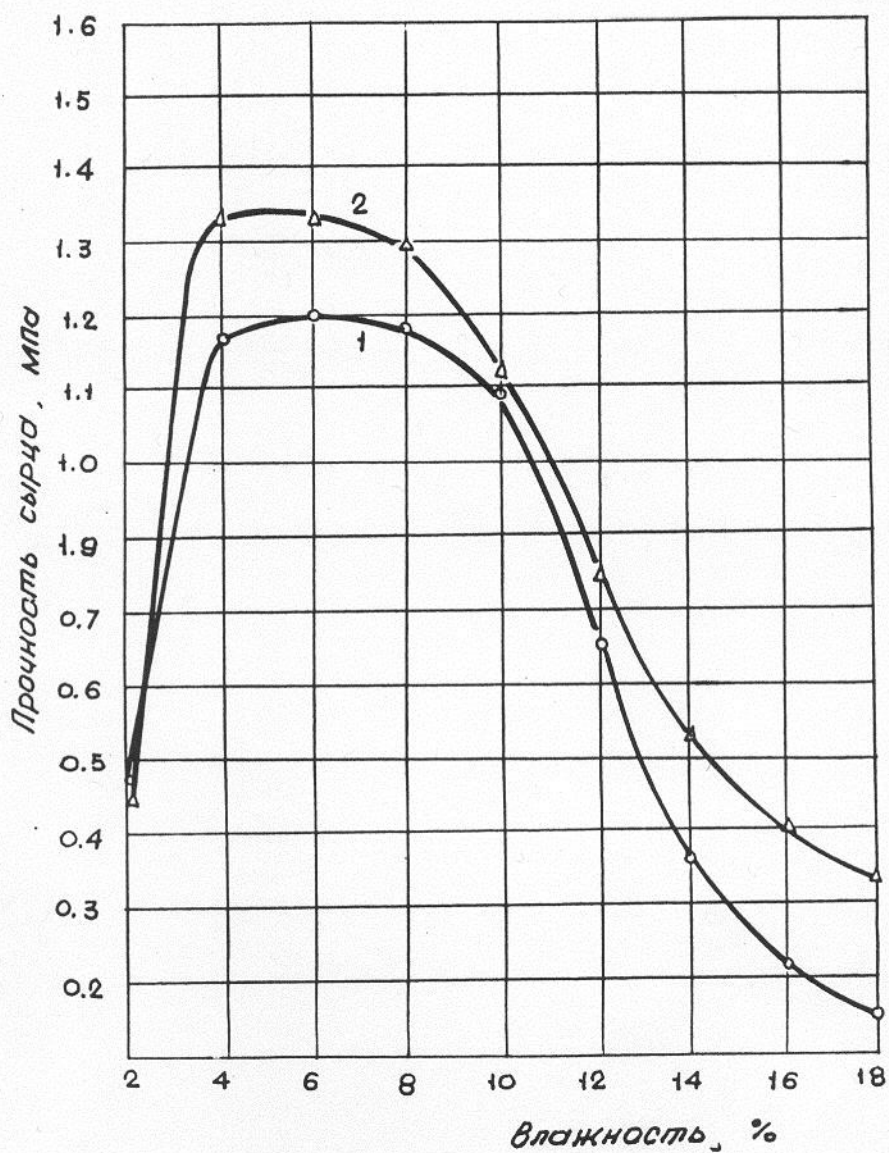


Рис. 114

Зависимость прочности сырца сырьевых смесей от влажности.

- 1 - система барханный песок - шлак - глина;
 2 - система глинистые сланцы - шлак

формованных при фиксированном давлении прессования. Давление прессования для рассматриваемых систем принимали 15МПа.

Результаты экспериментальных исследований приведены на рис...80

Как показывает полученные данные, в рассматриваемых системах отформованные образцы с влажностью ниже 4% имеют низкие показатели сырцово-й прочности, связанные с недостатком связующего эффекта воды.

В рассматриваемых системах максимальные значения сырцово-й прочности образцов достигаются при содержании формовочной влажности 4-8%.

Повышение содержания воды более 8% приводит к равномерному снижению показателей сырцово-й прочности образцов рассматриваемых систем.

6.4.3. Исследование и разработка технологических параметров сушки и обжига.

Исследование технологических параметров сушки проводились на установках как показаны на рис...48 и по методике принятых во гл.5.

Для установления зависимости температуры теплоносителя на динамику процесса сушки было выбрано следующее значение температур: 75, 100, 150°С. Скорость движения теплоносителя принимали равным $V = 1,0$ м/сек.

По результатам испытаний построены кривые сушки (рис.115)

При анализе кривых сушки установлено, что для сырьевой системы глинистые сланцы - шлак время сушки при $T = 75^{\circ}\text{C}$ составляет 2,5 часа, а при увеличении температуры теплоносителя до 150°С срок сушки составляет 1,7 часов.

При этих же условиях в системе барханный песок - шлак - глина продолжительность сушки составляет 2,4 часа (75°С) и 1,5 часа (150°С)

Таким образом, в рассматриваемых системах в зависимости от температуры теплоносителя, продолжительность бездефектной сушки для системы

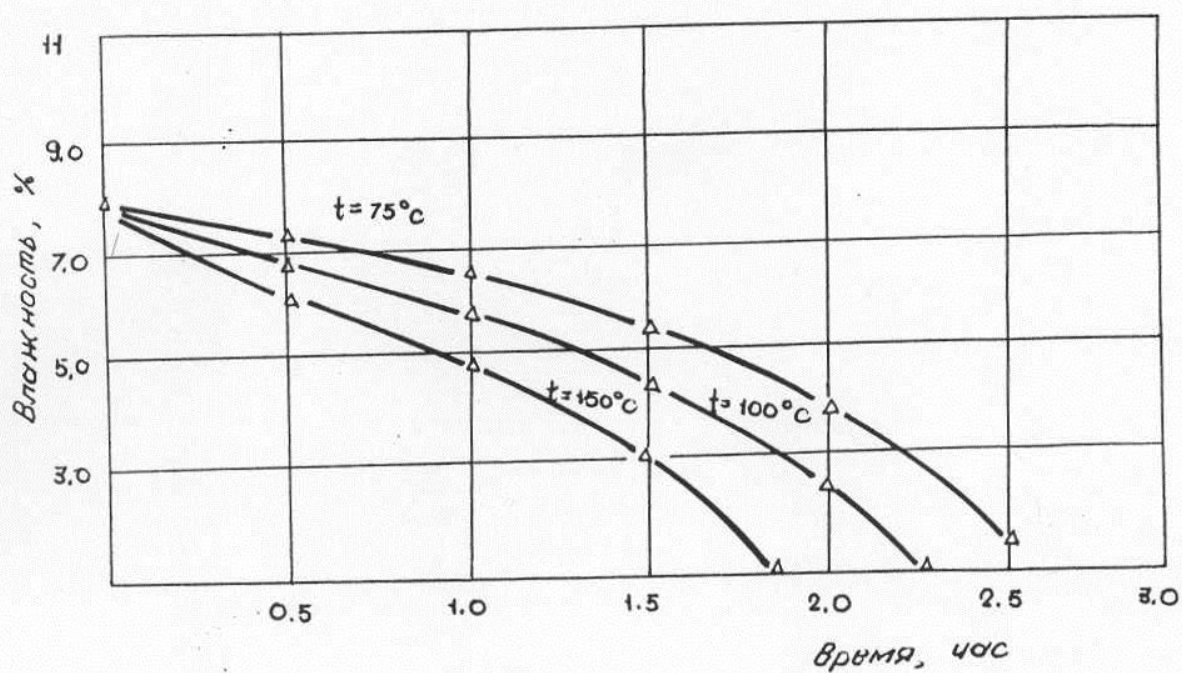
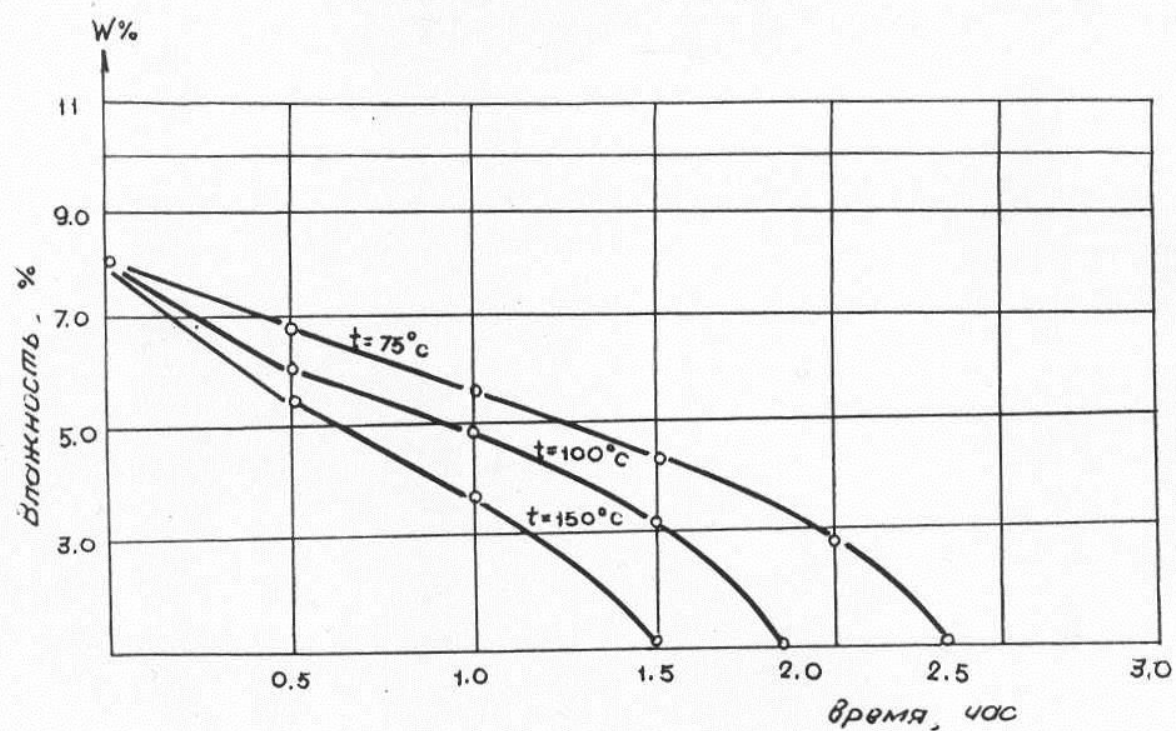


Рис. 115 Зависимость продолжительности сушки от температуры теплоносителя.
 а - система барханный песок - шлак - глина
 б - глинистые сланцы - шлак

глинистые сланцы - шлак составляет 1,7-2,5 часа, а для системы барханный песок - шлак - глина 1,5-2,4 часа.

Исследования технологических режимов обжига рассматриваемых систем производились на экспериментальной установке (рис.116)

В экспериментах использовали образцы кубы(5х5х5) отформованные методом прессования.

По результатам проведенных экспериментальных данных получены дифференциальные кривые нагрева (рис.116) и термические характеристики исследуемых керамических масс. (табл.40)

Обработку экспериментальных дифференциальных кривых производили по методике принятых в главе 5.

В рассматриваемых системах по данным дифференциальных кривых до 600°C имеют положительные значения, и отличается от сырьевой системы шлак - суглинок - угольная пыль значительными низкими значениями Δt и относительно высокими показателями коэффициента температуропроводности.

Снижение перепада температур между центром и поверхностью наблюдается начиная с температуры 650°C, и при достижении температуры обжига 850-900°C значения Δt достигает минимального показателя. В интервале температур 950-1050°C значение Δt имеет отрицательный знак, что свидетельствует о появлении внутреннего тепла, повышающая температуру в центре образца.

На дифференциально-термических кривых сырьевых смесей этот температурный интервал так же как в смесях шлак - глина - зола и шлак - суглинок - угольная пыль сопровождается значительным экзотермическим эффектом, связанное с кристаллизацией β - валлостонита.

При этом эффект кристаллизации, следовательно, и степень выделения тепла у сырьевой системы глинистые сланцы - шлак больше чем у системы барханный песок - шлак - глина.

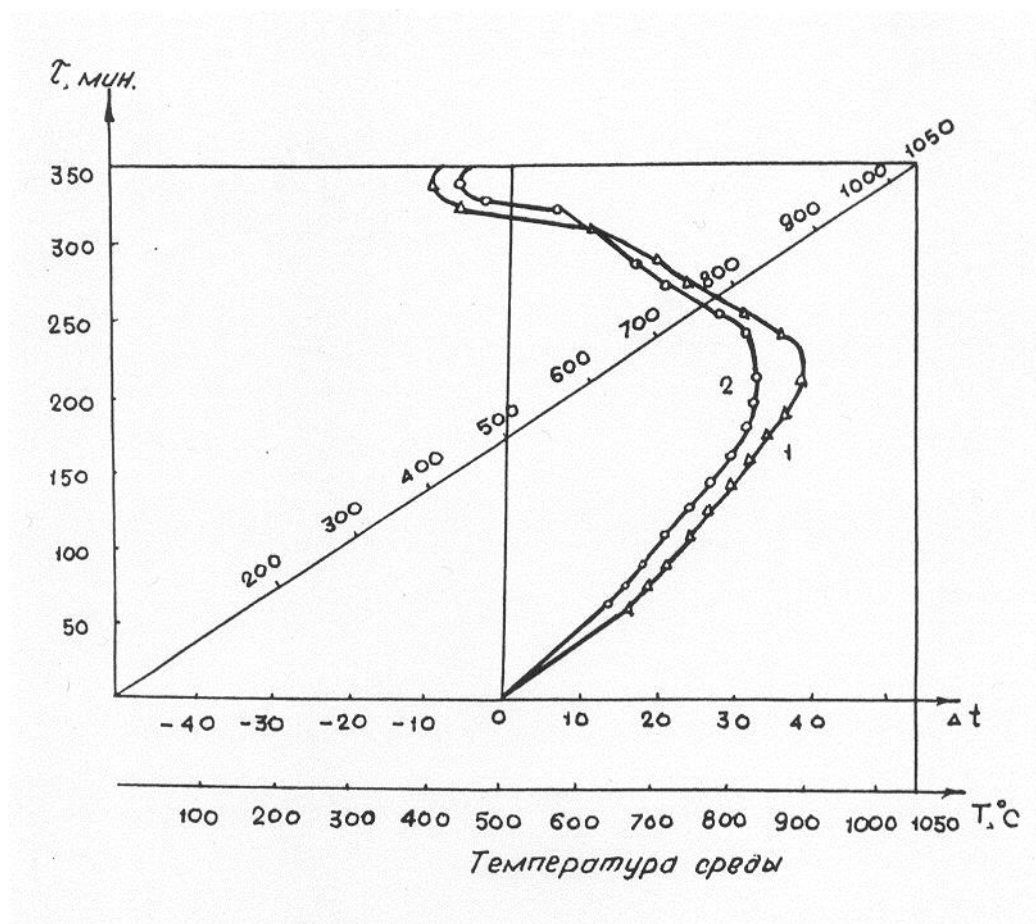


Рис. 116 Дифференциальные кривые нагрева керамических масс
 1 - система глинистые сланцы - шлак,
 2 - система барханный песок - шлак - глина

Таблица 40 Термические характеристики разработанных составов сырьевых смесей.

	Система глинистые сланцы - шлак		Система барханный песок - шлак - глина	
	$\Delta t = t_n - t_{ц}$	$a_3 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{час}$	$\Delta t = t_n - t_{ц}$	$a_3 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{час}$
150	16	14,06	14,5	15,51
200	18	12,05	16,5	13,63
250	20	11,25	17,5	12,85
300	23	9,78	21	10,71
350	25	9,0	24,5	9,18
400	29,5	8,59	26,5	8,49
450	30,5	7,37	28	8,03
500	33	6,81	31	7,25
550	34	6,61	30,5	7,37
600	36	6,25	31	7,25
650	40,5	5,55	36,5	6,16
700	34,5	6,52	30	7,5
750	30,5	7,37	27,5	8,18
800	22	10,22	20	11,25
850	19,5	11,53	17,5	12,85
900	10,5	21,42	6	37,5
950	- 6,5	- 34,61	- 4	- 56,25
1000	- 11	- 20,45	- 7	- 32,14
1050	- 7,5	- 30	- 5,0	- 4,5

Расчет температурного обжига изделий исследуемых сырьевых смесей проводились согласно принятой методике в главе 4.

Наименьшее значение коэффициента температуропроводности при нагреве сырьевых смесей до 1050°C составляет $a_3 = 5,5 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{ч}$ для системы глинистые сланцы - шлак и $a_3 = 6,16 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{ч}$ для системы барханный песок - шлак - глина и соответствует температуре 650°C для обеих систем.

Согласно формуле допустимая скорость нагревания будет равна:

$$V = \frac{110 \cdot 5,5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot 0,0214} = \frac{605}{0,0107} = 56,54 \text{ }^\circ\text{C/ч (ТШ)}$$

$$V = \frac{110 \cdot 6,16 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot 0,0380} = \frac{677,6}{0,019} = 35,65 \text{ }^\circ\text{C/ч (БШТ)}$$

Время за которое необходимо нагреть изделие от 0 до 1000°C

$$\tau = \frac{1000}{56,54} = 17,68 \text{ часа (системы ГШ)}$$

$$\tau = \frac{1000}{35,66} = 28,04 \text{ часа (системы БШГ)}$$

С целью определения параметров обжига в лабораторных условиях формировались стандартные кирпичи методом прессования. Давления прессования принимали 20 МПа; влажность масс составляла 8: от массы сухих компонентов.

Изделия обжигались без предварительной сушки в специальной электрической печи (см. рис.13)

В начальной период отформованные сырцы подвергались подсушке непосредственно в печи обжига согласно кривых сушки (рис.81)

Начальную температуру теплоносителя принимали для обеих систем 50°C и поднимали температуру до 200°C со скоростью подъема температур, в системе глинистые сланцы - шлак - 30°C в час и 37,5°C в час в системе барханный песок - глина.

Продолжительность подсушки изделий в системе глинистые сланцы - шлак составляла 5 часов, а в системе барханный песок - глина 4 часа.

Обжиг изделий до 800°C производился со скоростью подъема температур, в системе глинистые сланцы - шлак 150°C/час так, как этот температурный участок является менее опасным в виду отсутствия каких-либо особых структурных изменений.

В системе барханный песок -шлак - глина обжиг изделий производился со скоростью 100°C в час, учитывая полиморфные превращения кварца, значительное содержание которых содержится в рассматриваемой системе.

Дальнейший обжиг изделий до температуры 1000°C согласно расчету при более медленном подъеме температур, 56°C в час в системе глинистые сланцы - шлак и 35°C в час в системе барханный песок - шлак - глина т.к. в массах происходят основные фазовые превращения, процессы спекания, кристаллизация, полиморфные превращения, которые вызывают объемные изменения в изделиях.

Оптимальную температуру обжига и продолжительность выдержки определяли по однородности спекания в изломе изделий и соотношению кристаллических и стеклофаз, обеспечивающих требуемые показатели физико-механических свойств готового продукта.

Однородный спек изделий в рассматриваемых системах достигаются при продолжительности выдержки в системе глинистые сланцы - шлак - 2 часа, в системе барханный песок - шлак - глина - 1,5 часа. Максимальная температура обжига для обеих систем принимали 1000°C.

Режим охлаждения изделий подбирали экспериментальным путем принимали в системе глинистые сланцы - шлак 100°C в час и в системе барханный песок - шлак - глина 130°C в час.

На рис.85 представлен температурный режим обжига изделий рассматриваемых систем.

Исследование технологических параметров позволили разрабатывать технологию получения стеновой керамики в системах глинистые сланцы - шлак и барханной песок - шлак - глина (см. рис.117-118)

Согласно этой технологии процесс производства включает следующие операции.

В системе глинистые сланцы - шлак - сырьевые материалы из отвалов транспортируется автосамосвалами и выгружаются в склад сырья. При этом гранулированный фосфорный шлак загружается сразу приемные бункера снабженные системами подачи для последующих операций.

Глинистые сланцы сначала складировать под навесом с последующей подачей на первичной дробление на куски размером 20-30 мм.

Дробленный глинистый сланец также направляют на приемные бункера, снабженные системами подачи на последующие операции.

Из приемных бункеров сырьевые материалы дозируются и ленточным конвейером подается на шаровую мельницу для совместного помола.

При этом одновременно происходит интенсивное перемешивание массы и активизация поверхностей глинистые сланцы - шлак.

В системе барханный песок - шлак - глина сырьевые материалы транспортируются из карьеров и отвалов, автосамосвалами и выгружаются в склад сырья, включающие отдельные приемные бункера и предусмотренные для каждого вида сырья. Из приемных бункеров сырьевые материалы дозируется и ленточным конвейером загружаются в сушильный барабан. Высушенная сырьевая смесь подается на шаровую мельницу для совместного помола, где также происходит одновременно процесс перемешивания и активизации поверхностей барханный песок - шлак - глина.

Молотая смесь рассматриваемых смесей из шаровой мельницы подается в двухвальный смеситель. Для обеспечения оптимального фракционного состава шихты из бункеров немолотого гранулированного фосфорного шлака в отдозированном виде одновременно в смеситель подается немолотый шлак, где происходит перемешивание с увлажнением. Готовая смесь через мешалку питатель пресса подается на пресс полусухого прессования. Давление прессования для рассматриваемых систем составляет 15-20 МПа.

Отформованный сырец с помощью автомата укладчика перекладывается на обжиговые вагонетки и рельсовыми путями без предварительной сушки подается на обжиг. Обжиг производится согласно разработанному режиму (рис.119).



Рис 117 Технологическая схема производства стеновой керамики из сырьевой системы глинистые сланцы - шлак.



Рис 118 Технологическая схема производства стеновой керамики из сырьевой системы барханный песок - шлак - глина

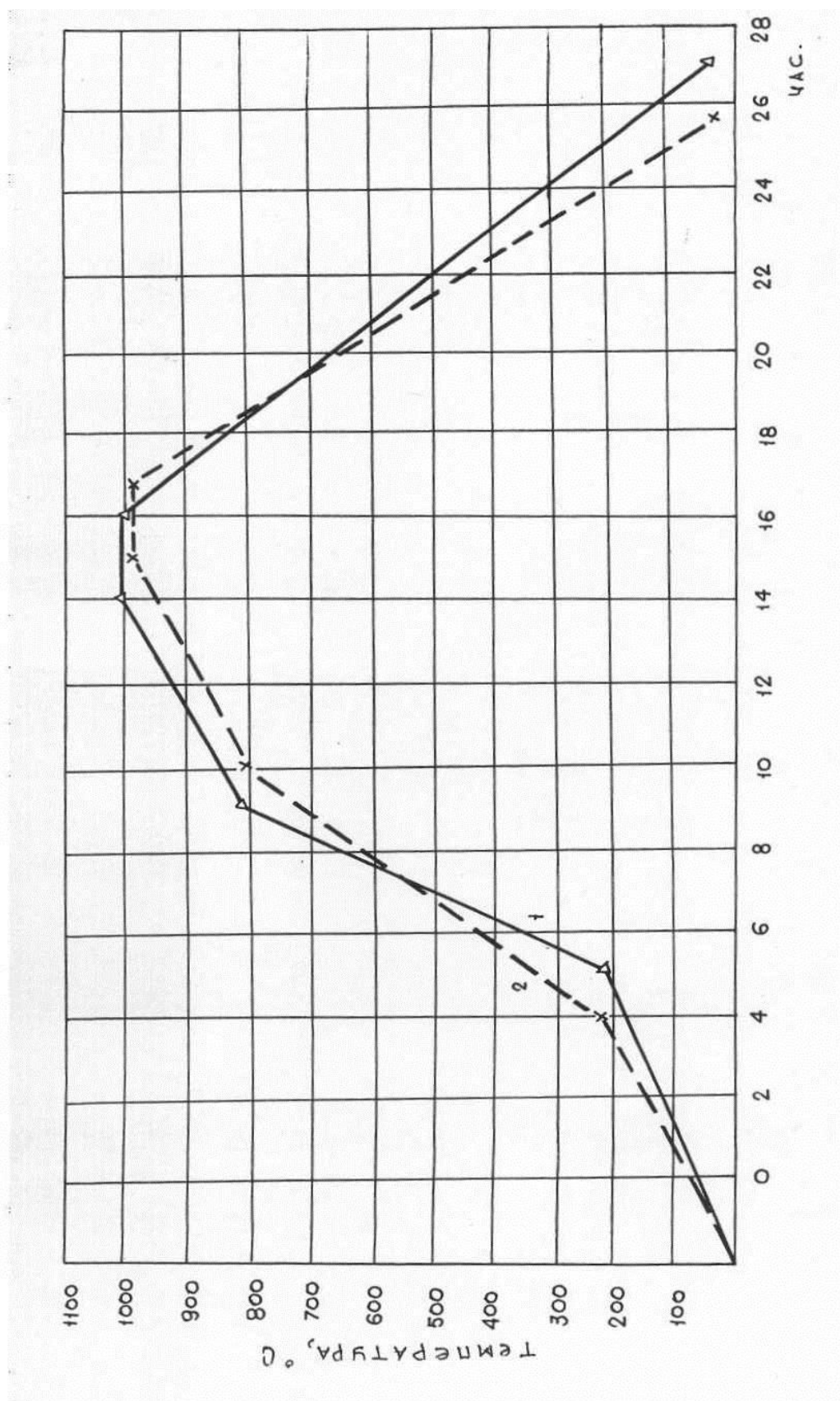


Рис 119 Температурный режим обжига сыревых смесей
 1 – система глинистые сланцы – шлак
 2 – система барханных песок- шлак- глина

Выводы по главам 5 и 6

1. В системах шлак - глина - зола и шлак - суглинок - угольная пыль и барханный песок - шлак - глина с помощью симплекс решетчатого метода планирования Шеффе получены диаграммы зависимостей свойств от состава шлакокерамических масс. В системе шлак - глинистые сланцы эти зависимости получены экспериментальным путем. При этом учитывались и оптимизировались доминирующие факторы, определяющие формовочные, сушильные и обжиговые свойства сырьевых смесей.

2. Установлено, что исследуемые свойства шлакокерамических масс на основе гранулированных шлаков зависят от содержания глинистых компонентов, увеличение которого обуславливает повышение прочности сырца и готового продукта, но вместе с тем способствует увеличению коэффициента чувствительности к сушке и снижению экзоэффекта кристаллизации гранулированных фосфорных шлаков.

3. Оптимизированы составы шлакокерамических масс, обеспечивающие получения изделий с удовлетворительной сырцовой прочностью и прочностью при сжатии готовых изделий, а также соответствующими значениями коэффициента чувствительности к сушке и площади пика экзотермического эффекта, отвечающие условиям интенсивной сушки и обжига.

4. Разработанные оптимальные составы шлакокерамических масс в рассматриваемых системах включает компоненты в следующих соотношениях, мас.% : шлак 78-82; глина 7-12; зола 5-10 (система ШГЗ), шлак 70-75; суглинок 23-27; угольная пыль 2-3 (система ШСУ), шлак 60-75; глинистые сланцы 25-40 (система ШГ); барханный песок 50-60; шлак 40-50; глина 10-15 (система БШГ)

5. Результаты проведенных исследований позволили выявить следующие закономерности фазообразования в шлакокерамических массах оптимального состава рассматриваемых систем.

В начале при термообработке образцов до 750°C, структуру пробы составляют полидисперсные шлаковые зерна, которые занимают основной объем массы и минералы мелкодисперсных глинистых компонентов, располагающихся в промежутках между шлаковыми зернами. При этом шлак остается в рентгеноаморфном состоянии. Температурный интервал до 800°C характеризуется началом процесса спекания, обусловленного размягчением шлакового стекла.

6. В интервале температур 800-850°C протекает параллельно три процесса: частичная кристаллизация шлакового стекла с образованием валлостонита α и β - модификаций, интенсивная поризация шлакового стекла и аморфизация глинистых частиц, состоящих из зерен кварца, монтмориллонита, кальцита, полевого шпата, гидрослюда, оксидов железа.

7. С повышением температуры эти совокупные процессы продолжаются. Кристаллизация шлакового стекла происходит с выделением преимущественно низкотемпературной формы валлостонита (β - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) тонковолокнистого габитуса.

8. Установлено, что закристаллизованные участки пробы в основном локализованы на границе раздела фаз эвтектический расплав - шлаковое стекло. Выявленный факт основан на диффузном механизме в твердой фазе, также на кристаллизации фаз из насыщенных расплавов. Частично закристаллизованное волластонитом шлаковое стекло обладает высокой дефектностью структур, что обуславливает высокую реакционную активность при взаимодействии с аморфизованными глинистыми частицами. В условиях обжига масс диффузия ионов кальция в алюмосиликаты глинистых компонентов и встречное проникновение ионов алюминия в структуру шлакового стекла протекает весьма интенсивно. Возникновение при этом легкоплавкие эвтектики способствует формированию расплава, а снижение вязкости расплава вследствие обогащения его ионами Ca^{2+} с дроблением кремнекислородных комплексов приводит к ускорению объемной диффузии и кристаллизационных процессов на границе раздела фаз.

Механизмы взаимодействия подтверждаются микроскопическими определениями и рентгенофазовым анализом. Температурные интервалы появления жидкой фазы с показателями преломления $N = 1,500 - 1,510$ совпадают с увеличением дифракционных максимумов β - волластонита и небольшого количества анортита на рентгенограммах, что свидетельствует о повышении степени кристаллизации аморфной составляющей шлака и образование новых кристаллических фаз.

Наибольшая выкристаллизация β - волластонита достигает своего максимального значения в системе шлак - глина - зола при $900-950^\circ\text{C}$, с в системах шлак - суглинок - угольная пыль и шлак - глинистые сланцы - барханный песок при $950-1000^\circ\text{C}$. При этом пористость остаточного шлакового стекла сохраняется.

9. При дальнейшем подъеме температур обжига систем интенсивность дифракционных максимумов низкотемпературной формы волластонита снижается и наблюдается переход β - формы в высокотемпературную * - форму. Содержание мелилитовой составляющей достигает максимума в рассматриваемых системах при 950°C и с повышением температуры полностью разлагается.

10. Общее содержание кварца в рассматриваемых системах, по мере повышения температур обжига снижается из-за растрескивания их при превращении в тридимит и частичного растворения в образующихся расплавах.

11. Установлено отличительная особенность в процессе силикатообразования в системе шлак - суглинок - угольная пыль и шлак - глинистые сланцы, которая заключается в том, что подшихтовочные компоненты стабилизируют низкотемпературную форму волластонита в области высоких температур.

12. Разработанные композиции являются ценными для получения керамики с улучшенными физико-механическими свойствами, так как обеспечивают необходимые соотношения кристаллических и стеклофаз, образующие жесткий структурный каркас.

13. В рассматриваемых системах исследованы влияния температуры обжига на изменения физико-механических свойств. С повышением температуры

обжига в керамических массах рассматриваемых систем происходят процессы твердо и твердожидкофазового спекания, которые сопровождаются кристаллизацией, поризацией остаточного шлакового стекла.

14. В системе ШГЗ в интервале температур 600-750°C водопоглощение возрастает, объемная масса снижается, обусловленная увеличением пористости, образованной в процессе горения остаточного топлива содержащегося в золе.

В системах ШСУ и ШГ процесс кристаллизации опережает процесс спекания, тем самым сдвигает температуру появления жидкой фазы в область высоких температур, что обуславливает снижение объемной массы с повышения водопоглощения на стадии твердофазового спекания.

Прочность образцов рассматриваемых систем возрастает по мере повышения температуры обжига.

15. Установлено, что подшихтовочные компоненты рассматриваемых систем позволяют устранить снижение прочностных показателей изделий, связанные со структурными процессами, происходящие при нагреве гранулированных фосфорных шлаков, вместе с тем обеспечивают структуру и фазово-минеральный состав изделий, определяющий получение стеновой керамики с высокой прочностью, морозостойкостью и с удовлетворительными показателями водопоглощения и объемной массы. Кроме того, процесс поризации шлакового стекла, происходящие при нагреве шлакокерамических масс обеспечивает благоприятную пористую структуру, что улучшает и теплопроводные свойства изделий.

16. Исследованы влияния совместного и отдельного помола сырьевых смесей на формовочные и физико-механические свойства изделий.

17. Установлено, что совместный помол повышает степень гомогенизации сырьевых смесей и их активность к формованию и спеканию при термообработке за счет взаимопроникновения структурных элементов масс.

В системе шлак - глина - зола и шлак - суглинок - угольная пыль совместный помол улучшает формовочные свойства на 10-12%, в системе глинистые сланцы - шлак и барханный песок - шлак - глина на 8-10%.

Рост прочностных показателей термообработанных образцов, полученных совместным помолом составляют: в системе шлак-глина-зола и шлак-суглинок-угольная пыль 15-20% в системе глинистые сланцы-шлак, и барханный песок - шлак-глина 12-18%.

18. Выявлены зависимости формовочных свойств системой фракционного состава смеси и определены оптимальные содержания крупных, средних и мелких фракций, обеспечивающие наибольшую плотность и прочность сырца. При этом в качестве крупных фракций принимали немолотые зерна шлака, что позволяет упростить технологический процесс их помола.

Кроме того, обеспечивается минимальное пылевыведение и выброс вредных примесей за счет снижения в массах пылевидных частиц шлака. По результатам исследований построены диаграммы оптимального фракционного состава для рассматриваемых систем.

19. Установлена зависимость степени уплотнения и сырцовой прочности систем от давления прессования. Для обеспечения необходимой степени уплотнения и сырцовой прочности изделий без существенных деформаций структурных элементов прессование должно осуществляться: в системе шлак-глина-зола и шлак-суглинок-угольная пыль и глинистые сланцы при давлении 15-30 МПа и в системе барханный песок- шлак-глина при 15-25 МПа.

20. Установлено, что при постоянной влажности сырьевых смесей систем рост давления прессования повышает сырцовую прочность образцов. Увеличение содержания воды в смеси приводит к снижению прочности сырца, обусловленное “экранизирующим действием” воды. При низких содержаниях влаги сырцовая прочность падает за счет уменьшения “связывающего” эффекта воды. Удовлетворительная сырцовая прочность образцов для систем шлак-глина-зола и шлак-суглинок-угольная пыль достигается при содержании воды 8-10%, а для систем глинистые сланцы-шлак и барханный песок-шлак-глина при 6-8%.

21. На специально разработанной установке исследован процесс сушки керамических масс и разработаны безэффектные режимы сушки изделий. Срок сушки в системе шлак-глина-зола и шлак-суглинок-угольная пыль составляет 2-3,5 часа ($T=75-150^{\circ}\text{C}$).

22. На специально разработанной установке приведены исследования по изучению кинетики обжига.

По результатам исследований получены дифференциально-кривые нагрева и определены термические характеристики рассматриваемых систем, с помощью которых рассчитаны допустимые скорости нагрева сырьевых систем.

23. Анализ дифференциальных кривых нагрева позволили установить, что использование зол и угольной пыли в системах шлак-глина-зола и шлак-суглинок-угольная пыль в интервале температур обжига $450-550^{\circ}\text{C}$ позволяют снизить перепад температур между центром и поверхностью изделий за счет горения угольной пыли и органической части золы ТЭЦ.

В интервале температур обжига $850-1050^{\circ}\text{C}$ процесс кристаллизации сырьевых смесей сопровождаются выделением тепла из внутри образцов, что приводит к наложению внутреннего тепла с наружной. Установленные процессы выделения тепла из сырьевых смесей при определенных температурах являются основными факторами интенсификации обжига.

24. Разработаны энерго- и ресурсосберегающие технологии производства стеновой керамики на основе рассматриваемых систем и температурно- временные параметры обжига изделий, в которых учтены результаты технологических и экспериментальных исследований.

Согласно разработанной технологии процесс сушки изделий исключается, а продолжительность обжига сокращается в системах шлак-глина-зола на 10 часов, шлак-суглинок-угольная пыль на 8 часов, глинистые сланцы-шлак на 11 часов, барханный песок-шлак-глина на 12 часов по сравнению с процессом обжига обыкновенного глиняного кирпича.

Глава 7. Производственное внедрение и технико-экономическая эффективность производства стеновой керамики из исследуемых сырьевых систем.

7.1. Производственное внедрение результатов исследования

Этот важный этап охватывает период с 1986 г. по настоящее время.

По мере углубления исследования и совершенствования технологических процессов производства стеновой керамики, производственное внедрение приобретало комплексный характер их реализации.

Подробно отдельные этапы производственного внедрения разработанных и изложенных в диссертации, приведены в приложениях. В главе освещаются и иллюстрируются главные из них.

Разработанная технология производства стеновой керамики с использованием гранулированного фосфорного шлака Ново-Жамбылского фосфорного завода, глинистых сланцев - отходов вскрышных пород при добыче фосфоритовых руд, барханных песков, золы ТЭЦ и угольной пыли была внедрена при изготовлении опытно-промышленной партии изделий на Жамбылском кирпичном заводе, на производственных условиях АО “Строительные материалы” г. Кызылорды. в условиях Опытно-экспериментального предприятия (ОЭП) Алматинского НИИИстромпроекта.

При внедрении технологии в условиях АО “строительные материалы” г. Кызылорды использованы четыре партии сырьевых систем:

1. барханный песок Кызылординского месторождения - гранулированный фосфорный шлак АО “НОДФОС” г. Жамбыл - глина Кызылординского месторождения

2. Гранулированный фосфорный шлак - глина Кызылординского месторождения - зола ТЭЦ-6 г. Кызылорды.

3. Глинистые сланцы (вскрышные породы при добыче фосфоритной руды, Жамбылская обл.) - гранулированный фосфорный шлак.

4. Гранулированный фосфорный шлак - суглинок Жамбылского месторождения - угольная пыль (отход производства сульфогугля Жамбылского суперфосфатного завода).

Шихтовой состав испытуемых сырьевых смесей представлены в табл.41

Таблица 41. Шихтовой состав сырьевых систем

№ сос- тавов	Содержание компонентов, мас %						
	шлак	глина	суглинок	зола ТЭЦ	глинистые сланцы	барханный песок	угольная пыль
1	78,0	10,0	-	12,0	-	-	-
2	72,0	-	25	-	-	-	3,0
3	60	-	-	-	40	-	-
4	40	10	-	-	-	50	-

Сначала сырьевые материалы сушились в естественных условиях и отдозировались согласно шихтова состава.

Затем каждая партия сырьевых систем в отдельности загружались в шаровую мельницу и производили совместный помол. (рис.88) Соотношение помольных шаров к загружаемой сырьевой смеси составляло 1,5:1 по массе.

После окончания помола каждой партии с целью сохранения чистоты экспериментов производили очистку шаровой мельницы путем пропуска через шаровую мельницу кварцевого песка в соотношении, помольные шары: кварцевый песок 1:1.

Удельную поверхность сырьевых смесей контролировали путем просеивания через сито 0,315. Помол керамических масс производили до полного прохождения через сито 0,315.

Полученные пресспорошки ленточным конвейером подавались в двухвальный смеситель где производились увлажнение масс до 7-8%.

Прессование масс производили на прессе СМ-816 при удельном давлении 25 МПа (рис.87).

Для корректировки фракционного состава сырьевых смесей систем немолотый гранулированный фосфорный шлак и барханный песок в необходимых количествах подавались непосредственно в мешалку-питатель пресса (рис.88).

Фракционный состав масс и комплекс формовочных свойств изделий приведены в табл.42

Таблица 42 Фракционный состав и формовочные свойства изделий, полученные в заводских условиях

Составы систем, мас. %	Фракционный состав, мас. %			плотность сырца, г/см ³	сырцовая прочность, МПа
	крупная фракция, мм 3,0-0,315	средняя фракция, мм 0,315-0,14	тонкая фракция, мм > 0,14		
Шлак-78 Глина-10 Зола-12	30-40	32-45	25-28	1,96-2,00	1,1-1,25
Шлак-72 Суглинок-25 Угольная пыль-3	20-30	35-50	30-35	2,0-2,12	1,4-1,56
Шлак-60 Глинистые сланцы-40	20-30	35-50	30-35	2,1-2,2	1,2-1,4
Барханный песок-50 Шлак-40 Глина-10	25-30	45-30	30-40	1,98-2,12	1,1-1,3

Отформованные сырцы автомат укладчиком укладывались на вагонетки.

Кирпичи обжигались в туннельной печи конструкции Союзгипрострома. Длина печи 104 м, ширина 1,74 м, высота 1,84 м, количество вагонеток в печи 45. Емкость вагонеток по кирпичу 1560 шт. Проталкивание вагонеток периодическое.

Обжиг производили согласно расчетного температурного режима.

Температурные кривые обжига сырьевых смесей рассматриваемых систем, полученных в заводских условиях представлены на рис.

Температура кирпича выгружаемого из печи 50-100⁰С.

Обожженные кирпичи имели четкие грани и шероховатую поверхность.

Физико-механические свойства полученных кирпичей приведены в табл.

43

Как показали физико-механические испытания изделия отвечают требованиям ГОСТ-530-80 “Кирпич и камни керамические” и соответствует маркам “150”-“200”.

Таблица 43. Физико-механические свойства обожженных изделий, полученных в заводских условиях.

№ соста Вов	Прочность, МПа		Объемная масса, г/см ³	Водопогло- щение, %	Огневая усадка, %	Морозо- стойкость, циклы
	при сжатии	при изгибе				
1	19,1-25,3	8,4-9,2	1,71-1,84	13,4-18,5	0,11	более 80
2	16,4-18,6	6,3-7,1	1,78-1,81	14,6-19,4	0,14	более 60
3	18,6-21,6	7,5-7,9	1,74-1,87	14,8-18,6	0,12	более 70
4	13,4-16,2	6,4-7,2	1,86-1,88	15,8-18,1	0,10	более 60

Разработанные составы шлакокерамических масс также апробированы в условиях Опытно-экспериментального предприятия Алма-Атинского НИИСтромпроекта

Процесс подготовки сырьевых материалов включал: помол шлака и глины в шаровых мельницах до остатков на сите 008 45-48%.

Частично шлак вводился в шихту в естественном виде согласно проведенных экспериментальных исследований по определению оптимального фракционного состава сырьевых масс. Зола и угольная пыль использовались без измельчения.

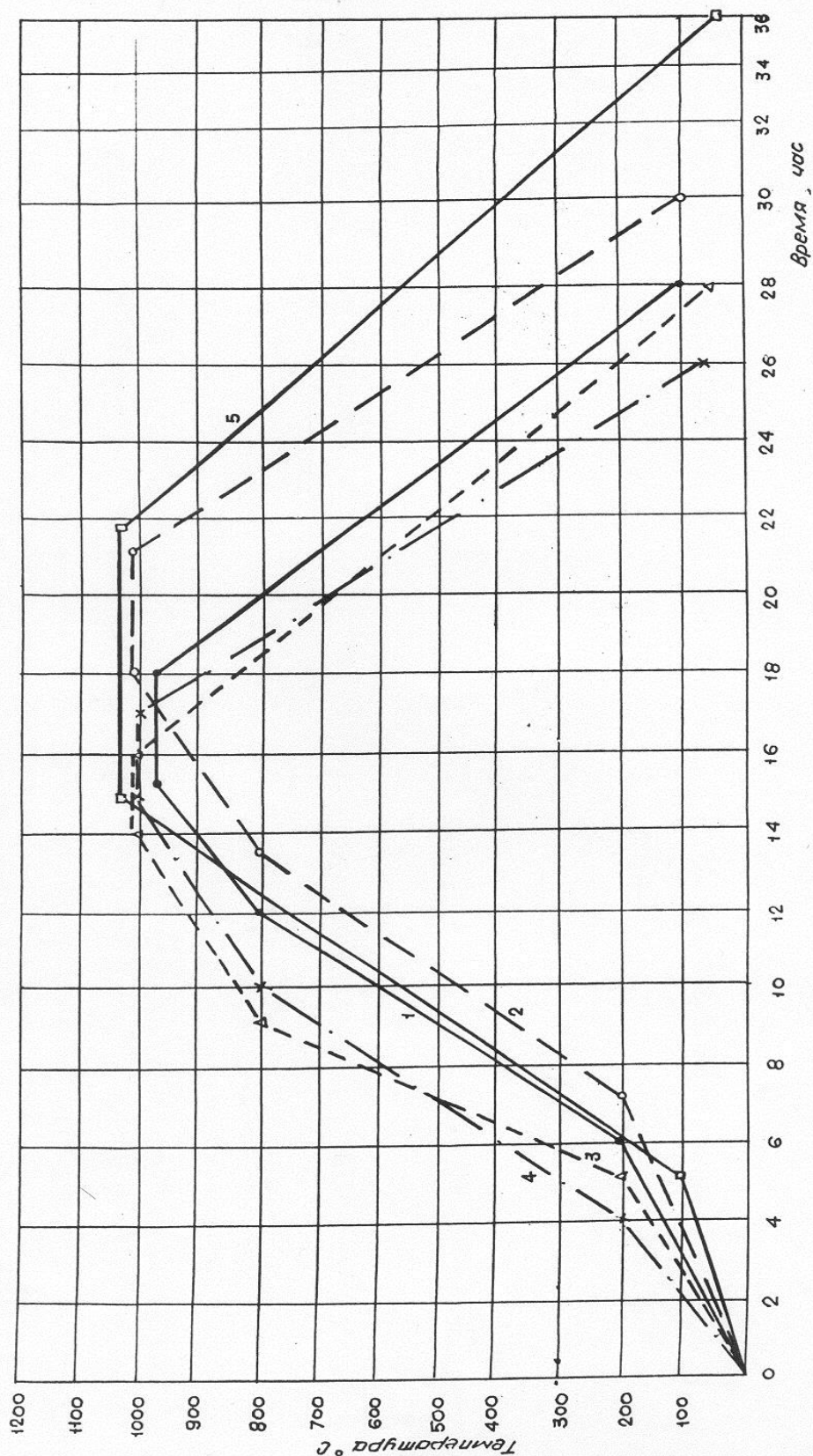


Рис 120 Температурные кривые режима обжига стеновой керамики из сырьевых смесей

1,2,3,4 – кривые, рассчитанные по результатам экспериментальных исследований и принятые при промышленном выпуске;
 5- кривая обжига существующая на заводе глиняного кирпича

Компоненты дозировались в нужных пропорциях и насухо перемешивались в лопастной мешалке периодического действия в течение 15-20 мин. Затем добавлялась вода в количестве 8-10% от массы сухих компонентов и перемешивались до получения влажной однородной массы.

Из полученной сырьевой смеси формовали полнотелые кирпичи методом полусухого прессования на прессе марки СМ-816 при удельном давлении прессования 19-20 МПа.

Кирпичи после формовки имели четкие грани и ровную поверхность без дефектов.

Обжиг производили в печи типа “Горн”, работающей на жидком топливе при температуре 950-980⁰С со скоростью подъема температуры до 600⁰С - 50⁰С в час, до 800⁰С - 100⁰С в час. Выдержка при конечной температуре обжига - 3 ч. Продолжительность обжига 19 часов.

Обожженные кирпичи имеют и ровную поверхность без трещин.

Физико-механические свойства полученных кирпичей приведены в таблице.

Кирпичи полученные в условиях Опытного-экспериментального предприятия отвечают требованиям ГОСТ 530-80 “Кирпич и камни керамические” и соответствуют маркам 175 и 200.

Таблица 44. Физико-механические свойства кирпичей полученных в условиях Опытного-экспериментального предприятия Алма-Атинского НИИСтромпоекта

№ Партии	Характеристики сырца				
	Сырцовая прочность, МПа	Вес высушенных кирпичей, кг	Прочность высушенных кирпичей, МПа	Объемная масса, г/см ³	Воздушная усадка, %
1	0,46-0,5	3,8-3,9	1,33-1,40	1,941-1,952	0
2	1,3-1,4	4,0-4,1	7,2-7,4	2,05-2,06	0

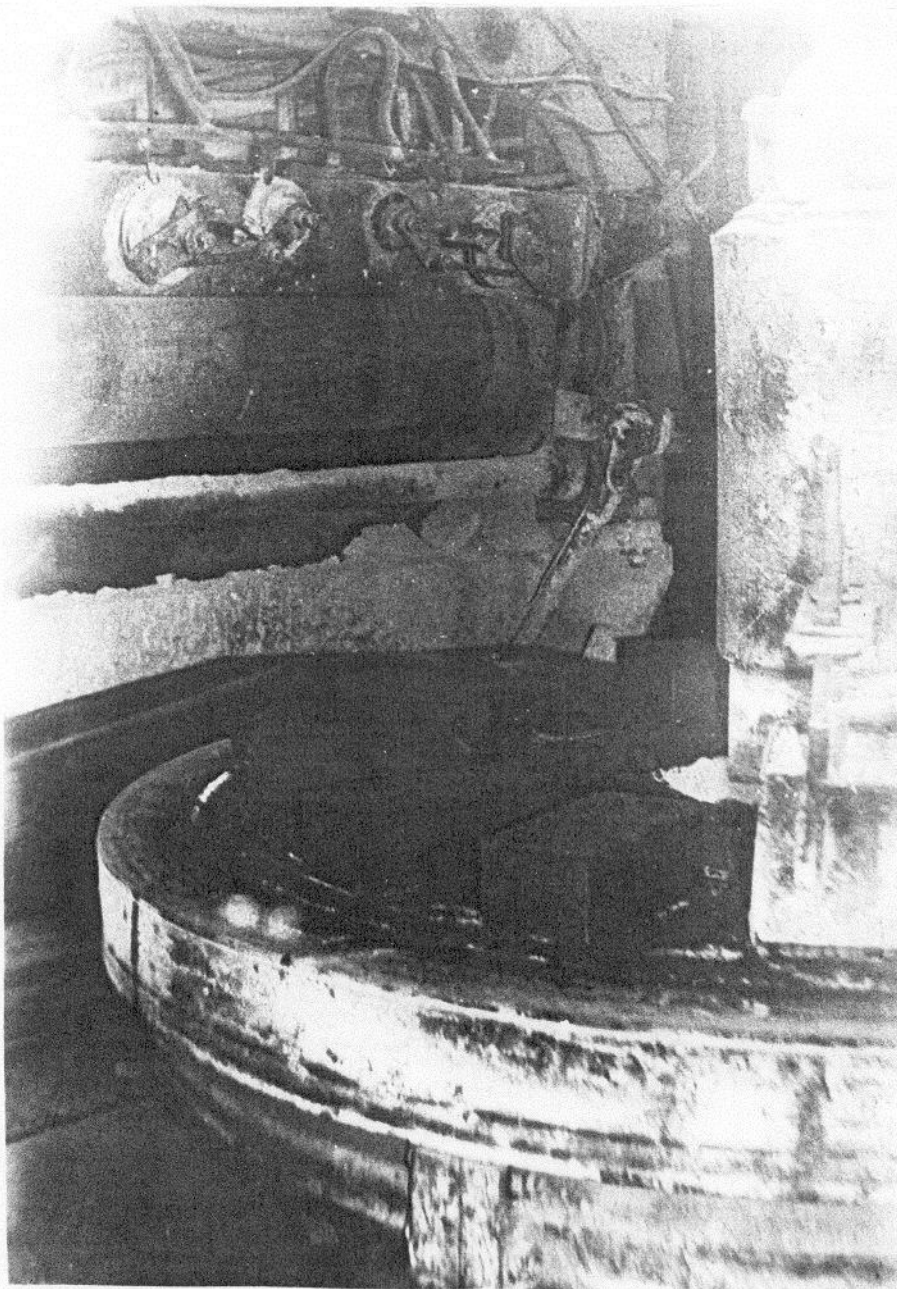


Рис. 121 Процесс формования керамических масс на прессе полусухого прессования СМ 816

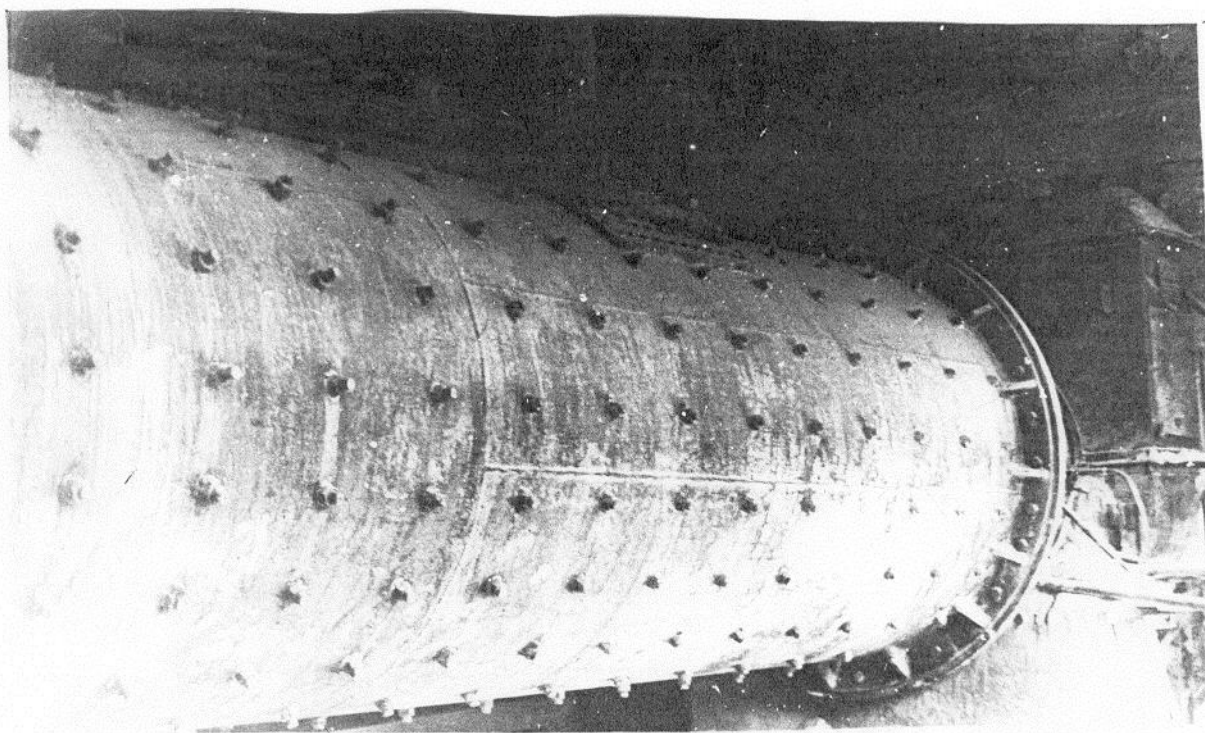
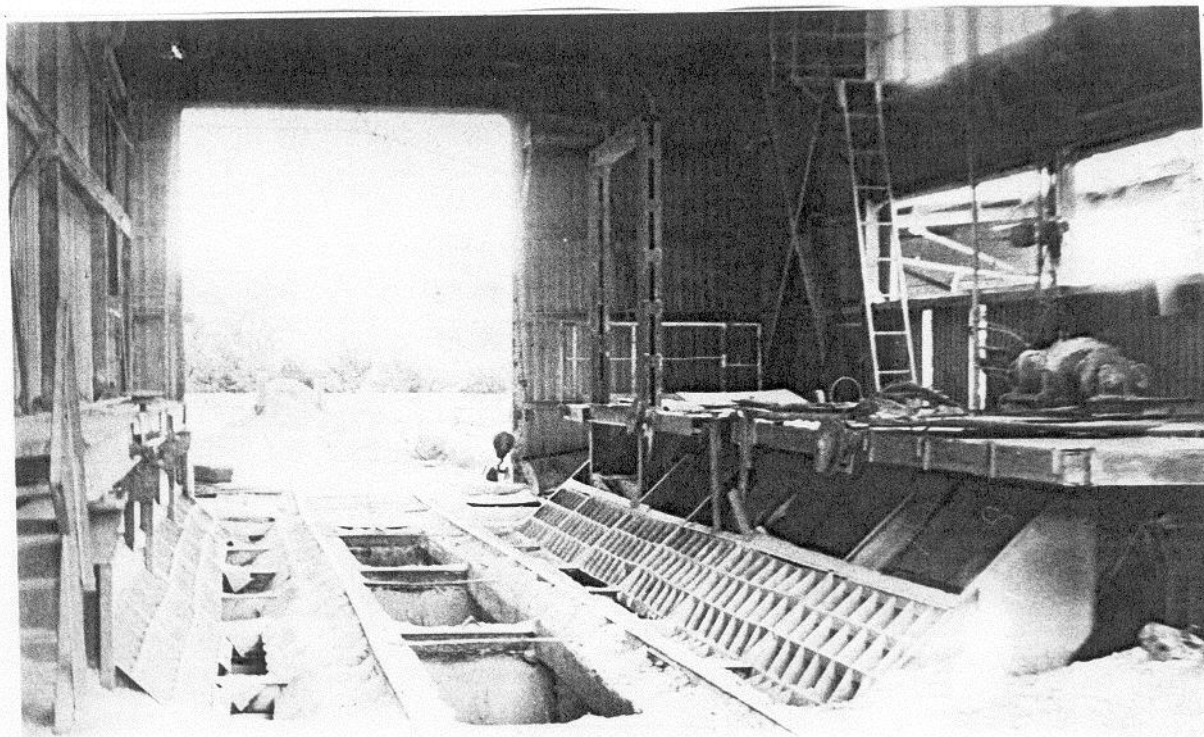


Рис.122

а - пункт приема сырьевых материалов оснащенное системами
выгрузки и подачи;
б - действующая шаровая мельница на базе
АО «Строительные материалы»

Таблица 45. Результаты промышленных испытаний

№ пар Тип	Прочность, МПа		Объемная масса, г/см ³	Водопогло- щение, %	Огневая усадка, %	Морозо- стойкость, циклы
	при сжатии	при изгибе				
1	21,5-27,3	10,6-16,6	1,674-1,815	11,6-17,6	0	100
2	17,9-26,2	11,6-13,8	1,631-1,728	11,8-18,2	0	100

Результаты промышленных испытаний на базе нескольких кирпичных заводов позволили составить сравнительные показатели свойств изделий предлагаемой и существующих технологий. (табл.38) Сравнительный анализ и полученные результаты в промышленных условиях подтвердили возможность получения стеновой керамики, марки 150-200, со средней плотностью 1710-1880 кг/м³. Кроме того изделия отличаются повышенной водостойкостью и морозостойкостью (более 60 циклов).

Согласно предлагаемой технологии процесс сушки изделия исключается, а продолжительность обжига сокращается на 8-12 часов.

Разработанная и освоенная в промышленных условиях ресурсосберегающая технология стеновой керамики позволяет расширить сырьевую базу для производства кирпича и стеновых камней за счет использования шлака, зол ТЭЦ, вскрышных пород и барханских песков, значительно сократить расход топлива и получать эффективные стеновые керамические материалы с высокими физико-механическими свойствами и долговечностью.

Таблица 46. Сравнительные показатели свойств изделий, получаемых по существующим и предлагаемым технологиям

№ п/п	Наименование показателей	Ед. изм.	Кирпич глиняный	Кирпич из сырьевых систем			
				шлак-глина-зола	шлак-суглинок-угольная пыль	глинистые сланцы-шлак	барханный песок-шлак-глина
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Температура обжига	°С	1000-1100	900-950	900-950	900-950	900-950
2	Предел прочности при сжатии	МПа	5,6-6,3	19,1-25,3	16,4-18,6	18,6-21,6	13,4-16,2
3	при изгибе	МПа	1,1-1,68	8,4-9,2	6,3-7,1	7,5-7,9	6,4-7,2
4	Морозостойкость	циклы	6-7	более 80	более 60	более 70	более 60
5	Средняя плотность	кг/м ³	1700-1800	1710-1840	1780-1810	1740-1870	1860-1880
6	Масса полнотелого кирпича	кг	3,4	3,6	3,6	3,7	3,7
7	Продолжительность сушки	час	40	-	-	-	-
8	коэффициент водостойкости		0,5-0,6	0,98	0,95	0,96	0,97
9	Расход топлива на 1000 шт. кирпича	кг	210-230	130-140	140-145	140-145	145-150
10	Продолжительность обжига	час	38-40	28	30	28	26

7.2. Использование разработанных составов сырьевых смесей в качестве инициаторов спекания и кристаллизаций для производства керамического кирпича пластического формования.

Высокая степень спекания и кристаллизации разработанных составов сырьевых смесей вызывает повышенный интерес по использованию в качестве добавок интенсифицирующий процесс спекания и структурообразования, в производстве керамического кирпича пластического формования.

Для достижения поставленной цели выбрана сырьевая система шлак-глина-зола.

Для проведения промышленных испытаний использовали помольный цех АО "Стройматериалы" и производственную базу Кызылординского кирпичного завода (ст. Тартогай).

Гранулированный фосфорный шлак и глина из приемных бункеров (рис.88) склада сырья дозировались в соотношений шлак: глина:зола 1:0,2:0,2 и загружались в шаровую мельницу для совместного помола. Тонкость помола контролировались просеиванием через сито 0,08.

Помол производили до остатка на сите 0,08 35-40%.

Готовые порошки подавались в специальные бункера запаса, откуда расфасовались в полиэтиленовые мешки емкостью 50 кг.

Для дальнейших испытаний мешки с готовыми порошками транспортировались в формовочные цеха кирпичного завода.

Добавку в керамическую массу производили непосредственно на ленточный транспортер основного сырья, поступающий в двухвальный смеситель СМК-125А, где производился перемешивание и подавался на пресс пластического формования СМК-21. Добавку производили в количестве 7-10%.

Отформованные сырцы укладывались на сушильные вагонетки и сушились в туннельных сушилках в течение 30 часов.

Высушенные сырцы с остаточной влажностью 8-9% перекладывались на обжиговые вагонетки и обжигались в туннельной печи согласно заводскому режиму (рис.122)

Полученные изделия подвергались физико-механическим испытаниям. Результаты испытаний представлены в табл.47

Таблица 47. Сравнительные показатели заводского кирпича и с добавкой разработанного состава сырьевой смеси.

	Показатели	Ед.изм	кирпич по заводской технологии	Кирпич с добавкой
1	Температура обжига	°С	1000-1100	950-950°С
2	Предел прочности при сжатии	МПа	6,0-6,3	10,0-15,0
3	При изгибе	МПа	1,1-1,68	1,8-2,5
4	Морозостойкость	циклы	7	более 20
5	Средняя плотность	кг/м ³	1700-1800	1750-1810
6	Масса полнотелого кирпича	кг	3,4	3,6
7	Продолжительность сушки	час	40	30
8	Коэффициент водостойкости		0,5-0,6	0,8-0,9
9	Расход топлива на 1000 шт. кирпича	кг	214	150

Как показали сравнительные анализы керамический кирпич с добавкой смеси в системе шлак-глина-зола обладают высокими прочностными показателями. Марка кирпича, согласно ГОСТ 530-80 “Кирпич и камни керамические” соответствует 100 и 150.

Кроме того добавка сырьевой смеси позволили снизить температуру обжига на 100-150°С, уменьшить расход топлива на 25-30% и повысить водостойкость кирпича.

Результаты испытаний в промышленных условиях подтверждают возможность их использования в качестве инициаторов спекания и кристаллизации в производстве керамического кирпича пластического формования.

В основу данной экономической части заложена технологическая схема производства кирпича на основе разработанных составов керамических масс. Экономический расчет произведен в ценах 1990 г.

В качестве базового объекта выбран Джамбульский кирпичный завод (с. Михайловка). Мощность завода составляет 28 млн. штук условного кирпича в год.

Капитальное вложение на данный завод составляет 850,0 тыс. руб.

Режим работы и штаты на данный завод взяты по типовым штатам рабочих заводов глиняного кирпича.

Расход сырьевых материалов на 1000 штук кирпича рассчитан согласно разработанных составов шлакокерамических масс. Расход электроэнергии определен по установленной мощности двигателей, режима работы оборудования и коэффициента спроса. Расход условного топлива на 1000 штук кирпича принят с учетом уменьшения на 30% за счет исключения процесса сушки и сокращения продолжительности обжига кирпича на основе гранулированных фосфорных шлаков.

Среднегодовая заработная плата рабочих взята средняя по заводу. Начисление на зарплату составляет 12%.

Амортизационные отчисления начислены по нормам амортизационных отчислений по основным фондам народного хозяйства СССР, утвержденным Постановлением Совета Министров СССР от 14.03.74 г. №183.

Цеховые и общезаводские расходы приняты по данным завода.

Расчет
себестоимости 1000 штук кирпича на основе
гранулированных фосфорных шлаков

1. Сырьевые материалы

Расход сырья на получение 1000 штук кирпича с учетом потерь при транспортировке составляет 2,8 м³ или 4,7 в т

Стоимость 1 т шлака, руб-коп. - 0-50

Стоимость 1 т глины, руб-коп - 0-70

Стоимость 1 т угольной пыли, руб-коп - 0-50

Стоимость сырьевых материалов на получение 1000 штук кирпича составит: руб-коп

Шлак	3,35	0-50	1-68
Глина	1,42	0-70	0-99
Угольная	0,09	0,5	0-04
пыль			
ИТОГО:			2-71

2. ТОПЛИВО

Норма расхода условного топлива на 1000 штук кирпича - 359,5 кг.

Расход условного топлива при применении разработанных составов шлакокерамических масс снижается примерно на 30% за счет исключения процесса сушки и сокращения продолжительности обжига.

Расход топлива на 1000 штук кирпича составит -252 кг

Стоимость 1 тонны условного топлива по данным завода - 9 руб.46 коп

Стоимость топлива на получение 1000 шт. кирпича

Таблица 48. Топливо на технологические цели

Наименование	По заводу			По предлагаемым составам		
	норма расхода на 1 т	цена руб-коп	сумма	норма расхода на 1 т	цена руб-коп	сумма
Топливо на технологические цели	359,5 кг	9-46	3,40	252 кг	9-46	2,38

3. ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЯ

Норма расхода электроэнергии на 1000 штук кирпича -71,5 квтч.

При производстве кирпича по предлагаемой технологической схеме расход электроэнергии увеличивается примерно на 8% за счет мощностей двигателей шаровых мельниц и сушильных барабанов.

Стоимость электроэнергии на 1000 шт. кирпича.

Таблица 49. Электроэнергия

Наименование	По составу завода			По предлагаемым составам		
	норма расхода квтч	цена руб-коп	сумма	норма расхода квтч	цена руб-коп	сумма
Электроэнергия	71,5	0,014	1-00	77,22	0,014	1-10

4. Заработная плата основная и дополнительная

Численность рабочих основного производства взята по расстановке с учетом подменных. Среднегодовая заработная плата одного рабочего - 1752 руб. Годовой фонд заработной платы рассчитан исходя из численности рабочих основного производства и среднегодовой зарплаты одного рабочего и составляет:

Таблица 50. Основные рабочие на 1000 шт. Кирпича

Наименование	По составу завода				По предлагаемым составам			
	кол-во человек	средне годов. з/плата. руб	средне суточ. з/плата руб.	годов. фонд руб	кол-во чел.	средне-годовая з/плата руб	средне - суточн. з/плата руб.	годовой фонд
Основные рабочие на 1000 шт. Кирпича	95	2305	8-70	218975	95	2305	8-70	218975

5. Начисление на зарплату

Начисление на зарплату принято в размере 12%

$$8-70 \cdot 0,12 = 1,04$$

6. Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования

Расходы на текущий ремонт приняты в размере 50% от суммы амортизационных отчислений.

Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования составляют 2% от стоимости оборудования. Тогда расходы по содержанию и эксплуатации оборудования 1000 штук кирпича составляют:

Таблица 51. Расходы по содержанию и эксплуатации

Наименование расходов	Единица измерения	Стоимость
Амортизационные отчисления	руб.	113730
Текущий ремонт	руб.	56864
Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования	руб	16166

ИТОГО: 186760
 На 1000 штук кирпича руб.-коп 6-67

Таблица 52. Калькуляция
 себестоимости 1000 штук кирпича
 на основе гранулированных фосфорных шлаков

№	Наименование статей затрат	Единица измерения	Себестоимость кирпича на основе гран.фосф.шлаков	Себестоимость кирпича на основе гран.фосф. шлаков
1	Сырье	руб-коп	3-33	2-71
2	Вспомогательные материалы	руб-коп	16-14	16-14
3	Топливо	руб-коп	3-40	2-38
4	Электроэнергия	руб-коп	1-00	1-10
5	Заработная плата основная и дополнительная	руб-коп	8-70	8-70
6	Начисление на зарплату	руб-коп	1-04	1-04
7	Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования	руб-коп	6-67	6-67
8	Цеховые расходы	руб-коп	5-16	5-16
9	Общезаводские расходы	руб-коп	2-16	2-16
10	Полная себестоимость	руб-коп	47-60	46-06

Таблица 53. Основные технико-экономические показатели

№	Наименование	Ед.изм.	Показатели по заводу	Показатели предлагаемой технологии
1	Мощность завода	т.шт	28000	28000
2	Себестоимость сырьевых материалов	руб-коп	3-33	2-71
3	Расход условного топлива на 1000 шт. кирпича	кг	359,5	252
4	Расход электроэнергии на 1000 шт. кирпича	квт.ч.	71,5	77,22
5	Численность работающих, вт.ч. основных	чел.	95	95
6	Капитальные вложения, всего	т.р.	850	850
7	Удельные капитальные вложения на 1000 шт. кирпича	р.к.	32,94	32,94
8	Режим работы: кол-во рабочих дней в году кол-во смен в сутки кол-во часов в смену	дн. смен час.	270 3 8	270 3 8
9	Себестоимость 1000 штук кирпича	р.к.	47-60	46-06
10	Себестоимость всей продукции выпускаемой заводом	т.р.	1332,8	1289,6

11	Оптово-отпускная цена 1000 штук кирпича	руб-коп	54-00	54-00
12	Экономический эффект	т.р.		43-1
13	Прибыль завода	т.р.		502,32
14	Окупаемость капитальных вложений	год		4,0

Прибыль завода

1. Оптово-отпускная цена 1000 штук кирпича 100-54 руб.00 коп
2. Себестоимость кирпича на основе гранулированных фосфорных шлаков 46 руб. 06 коп
3. Годовой выпуск продукции - 28 млн. штук кирпича.
4. Прибыль завода: $P = (C_{от} - C_2) \cdot A$

где P - прибыль завода, тыс.руб.

$C_{от}$ - отпускная цена 1000 шт. кирпича

C_2 - себестоимость 1000 шт. кирпича

A - годовой выпуск продукции

$P = (54-00 - 46-06) \cdot 28000 = 222,3$ тыс.руб.

5. Окупаемость капитальных вложений

$$O_{кв} = KВ / P$$

где $O_{кв}$ - окупаемость капитальных вложений, год

$KВ$ - капитальные вложения, тыс.руб.

P - прибыль завода, тыс.руб.

$O_{кв} = 850,0 / 222,3 = 4$ года

Экономический эффект

1. Себестоимость 1000 штук кирпича по заводу - 47 руб. 60 коп
2. Себестоимость 1000 штук кирпича на основе гранулированного фосфорного шлаков - 46 руб.06 коп
3. Удельные капитальные вложения на 1000 штук кирпича - 32 руб.94 коп.
4. Мощность завода - 28 млн.штук
5. Экономический эффект при коэффициенте сравнительной экономической эффективности капитальных вложений 0,15 составит:

$$\mathcal{E} = (Z_1 - Z_2) \cdot A \text{ или}$$

$$\mathcal{E} = (C_1 + EK_1) - (C_2 + EK_2) \cdot A$$

где $\mathcal{E}$ - годовой экономический эффект, руб.

Z_1, Z_2 - приведенные затраты в расчете на 1000 штук кирпича

C_1, C_2 - себестоимость 1000 штук кирпича, руб-коп.

K_1, K_2 - удельные капитальные вложения на 1000 шт. кирпича, руб-коп

E - нормативный коэффициент равный 0,15

$\Delta = (47-60 + 0,15*32-94) - (46-06 + 0,15*32-94)*28000 = (52-54 - 51-0)*$
43,1 тыс. рублей.

Заключение

1. Теоретически обоснованы и практически доказаны причины низкого качества стеновой керамики, выпускаемые заводами Южного региона Казахстана. Установлено, что процесс муллитобразования, определяющих прочность и стойкость керамическим изделиям в температурном режиме (до 1000°C) обжига заводов не обнаружена, его образование незначительном количестве наблюдается выше температуры обжига 1050°C .

2. С целью применения гранулированных фосфорных шлаков в технологии стеновой керамики исследован процесс их спекания в зависимости от их дисперсности и температуры обжига. Обнаружено, что процесс спекания шлака находится в зависимости от дисперсности и сопровождается процессами кристаллизаций в твердой фазе; спекание и кристаллизация в присутствии жидкой фазы. Теоретически обоснована и экспериментально доказано что увеличение дисперсности шлака интенсифицирует процесс спекания только в присутствии жидкой фазы. В стадии твердофазового спекания увеличение тонкости помола повышает скорость кристаллизации и кристаллизационную способность шлака, сдвигает температуру начала этого процесса в область низких температур, тем самым препятствует контакту между частицами. Это характеризуется снижением прочности, повышением водопоглощения образцов. На основании полученных экспериментальных данных определена оптимальная степень помола шлаков, при которой обеспечивается низкая кристаллизационная способность, умеренные изменения линейных размеров и сравнительно высокие показатели прочности шлаковых образцов как при твердофазовым спекании, так и при наличии жидкой фазы. Кроме того, при этом снижается выброс пыли и вредных примесей при их помоле из-за низкого содержания пылевидных фракций.

3. Установлена возможность получение стеновой керамики из нетрадиционных сырьевых материалов в системах: шлак-глина-зола (ШГЗ), шлак-суглинок-угольная пыль (ШСУ), глинистые сланцы-шлак (ГШ) и барханный песок-шлак-глина (БШГ). С помощью симплекс-решетчатого метода планирования Шеффе в системах ШГЗ, ШСУ и БШГ получены диаграммы «Состав-свойство». В системе шлак-глинистые сланцы эти зависимости получены экспериментальным путем. При этом с целью интенсификации технологических процессов производств учитывались доминирующие факторы, определяющие формовочные, сушильные и обжиговые свойства сырьевых смесей. Установлено определяющее влияние содержания глинистых компонентов на указанные свойства масс и определены оптимальные концентрации шихтовых композиций. Разработанные составы сырьевых смесей систем содержат до 80% отходов производств при минимальном использовании природных ресурсов и обладают удовлетворительной сырьевой прочностью, низким коэффициентом чувствительности к сушке и высокими прочностными показателями готового продукта. Новизна разработанных составов масс подтверждена семью авторскими

свидетельствами №№ 147072; 1440894; 1468882; 1488280; 1766875; 1641791; 1379274.

4. Установлены теоретические основы и закономерности процессов структуро- и фазообразований в рассматриваемых сырьевых системах. При обжиге шлакокерамических масс до 750⁰С структуру образцов составляют рентгено-аморфные, полидисперсные шлаковые зерна, которые занимают основной объем массы и минералы мелкодисперсных глинистых компонентов, располагаемых между промежутками шлаковых зерен. При дальнейшем подъеме температуры протекает параллельно три процесса: кристаллизация шлакового стекла с образованием волластонита, β и α модификации, интенсивная поризация шлакового стекла и аморфизация глинистых частиц, состоящих из зерен кварца, монтмориллонита, каолинита, кальцита, полевого шпата, гидрослюда, оксидов железа. В спекающемся материале в результате диффузионного механизма в твердой фазе на местах контакта шлаковых зерен с глинистым минералами образуются легкоплавкие эвтектики, которые способствуют формированию расплава. Содержание эвтектического расплава увеличивается по мере повышения температуры обжига и катализирует процесс кристаллизации шлакового стекла волластонитом тонковолокнистого габитуса, на границе раздела фаз эвтектический расплав-шлак.

5. Теоретически обоснована отличительная особенность и определяющие влияние компонентов на процесс структурообразования керамических масс, заключающиеся в стабилизации низкотемпературной формы волластонита в области высоких температур. В результате в сырьевых смесях образуется прочный, малоусадочный каркас из волластонита, обеспечивающий улучшение прочностных и других эксплуатационных свойств изделий.

6. Установлено влияние происходящих процессов при спекании на изменения физико-механических свойств образцов из шлакокерамических масс. В системах шлак-суглинок-угольная пыль и шлак-глинистые сланцы процесс кристаллизации опережает процесс спекания, тем самым сдвигает температуру появления жидкой фазы в область высоких температур и характеризуется снижением объемной массы и повышением водопоглощения. Высокие показатели прочности при спекании образцов достигаются по мере увеличения содержания стеклофазы и наибольшей выкристаллизации β -волластонита.

7. Установлено, что подшихтовочные компоненты рассматриваемых систем позволяют устранить деструктурные процессы, происходящие при нагреве гранулированных фосфорных шлаков, вместе с тем, обеспечивают структуру и фазово-минеральный состав изделий, определяющий получение стеновой керамики с высокой прочностью, морозостойкостью и с удовлетворительными показателями водопоглощения и объемной массы. Кроме того, процесс поризации шлакового стекла, происходящий при нагреве шлакокерамических масс обеспечивает благоприятную пористую структуру, что улучшает и теплопроводные свойства изделий.

8. Теоретически обоснована и экспериментально доказана эффективность совместного помола сырьевых смесей. При этом повышается степень гомоген-

низации сырьевых смесей и их активность к формированию и спеканию при термообработке. В результате совместного помола формовочные свойства сырьевых смесей улучшаются на 8-12% а рост прочностных показателей составляет 12-20%.

9. Выявлены зависимости формовочных свойств систем от фракционного состава и определены оптимальные содержание крупных, средник и мелких фракций, обеспечивающие наибольшую плотность и прочность сырца. При этом в качестве крупных фракций принимали немолотные зерна шлака, что позволяет упростить технологический процесс их помола. Кроме того обеспечивается минимальное пылевыведение и выброс вредных примесей за счет снижения в массах пылевидных частиц. По результатам экспериментальных исследований построены диаграммы оптимального фракционного состава для рассматриваемых систем.

10. Экспериментально установлена зависимость степени уплотнения и сырцовой прочности систем от давления прессования. Для обеспечения необходимой степени уплотнения и сырцовой прочности изделий без существенных деформации структурных элементов прессование должна осуществляться при давлении 15-25 МПа.

11. Экспериментально установлено оптимальные значения формовочной влажности. В рассматриваемых сырьевых системах формовочная влажность должна составлять 8-10%, при котором масса не подвергается отрицательному влиянию недостатка и избытка влаги.

12. Экспериментально установлены технологические параметры сушки, обеспечивающие получения бездефектного сырца. Согласно разработанному режиму сушки их продолжительность при температурах теплоносителя 75-100⁰С, в рассматриваемых сырьевых системах, составляют 1,5-3,5 часа и относятся к скоростным режимам сушки.

13. Исследованы кинетика обжига сырьевых систем. Установлено, что использование зол ТЭЦ и угольной пыли в интервале температур обжига 450-550⁰С позволяют снизить перепад температуры между центром и поверхностного изделий за счет горения угольной пыли и органической части золы ТЭЦ, и способствует ускорению твердофазовых спеканий и снижению энергетических затрат.

14. Теоретически обоснована и экспериментально доказан выделение тепла из внутри сырьевых смесей, в интервале температур обжига 850-1050⁰С связанные с кристаллизацией масс, что приводит к наложению внутреннего тепла с наружной. В результате интенсифицируются процессы структурообразования с участием жидкой фазы при меньших затратах энергоносителей на 20-25%.

15. Разработана технология стеновой керамики согласно которой процесс сушки изделия исключается, процессы спекания и кристаллизация основного структурообразующего минерала волластонита начинаются уже при 850-900⁰С что на 125-200⁰ ниже чем процесс мулитообразования в глинистых массах. Кроме того продолжительность обжига сырьевых систем сокращен на 8-10 часов по сравнению с процессом обжига обыкновенного глиняного кирпича.

16. Результаты исследований подтверждены в производственных условиях и внедрены на предприятиях стройиндустрии Казахстана. Экологически эффект получен благодаря вовлечению в производство техногенных продуктов промышленности взамен традиционного природного сырья и сокращению затрат на энергоносителей. Использование техногенных продуктов промышленности в производстве строительной керамики позволит решить вопрос охраны окружающей среды, создания безотходной технологии и получит экологический и экономический эффекты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трусов Т.А. Улучшение глинистого сырья для производства керамдора: Сб. научн. тр. / Союздорнии, вып. 53. М.: Транспорт, 1972. С. 115-123.
2. Соловьев И. Н. Разработка технологии производства высокопрочного керамического заполнителя с активной оболочкой (керамлита) автореферат к.т.н., 1984 г. 24 стр.
3. Абрамов А. К., Ефимов В. И. Производство заполнителей для легких бетонов из отходов углеобогащения. Журнал Известия Тульского государственного университета. Науки о земле, Строительство. Архитектура 2013г. Вып.2 С. 95-101.
4. Шаронова О.М. Состав и направления использования летучей золы ТЭЦ-2 г. Улан-Удэ / О.М. Шаронова, Г.В. Акимочкина, Н.Н. Аншиц // Анализ состояния и развития природной территории: минерально-сырьевой комплекс: материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Улан-Удэ, 2006. С. 99–101.
5. Y. Deng B. Gong, Y. Chao, T. Dong, W. Yang, M. Hong c, X. Shi d, G. Wang d, Y. Jin e, Z.-G. Chen c, d, Sustainable utilization of municipal solid waste incineration fly ash for ceramic bricks with eco-friendly biosafety. Materials Today Sustainability 1-2 (2018). P. 32-38.
6. Dong Zoua, Minghui Qiua, Xianfu Chena, Enrico Driolib, Yiqun Fana. One step co-sintering process for low-cost fly ash based ceramic microfiltration membrane in oil-in-water emulsion treatment. Separation and Purification Technology. Volume 210, 8 February 2019. P. 511-520.
7. Taoyong Liua,1, Changwei Lina,1, Piao Liub, Jianlei Liua, Cui Lia, Leiana, Xin Zhouc, Qifeng Yangc, Anxian Lua, Preparation and characterization of partially vitrified ceramic material. Journal of Non-Crystalline Solids Volume 505, 1 February 2019. P. 92-101.
8. Yu-Ling Wei, Shao-Hsian Cheng, Guan-Wei Ko. Effect of waste glass addition on lightweight aggregates prepared from F-class coal fly ash. Construction and Building Materials, Volume 112, 1 June 2016. P. 773-782.
9. Полифункциональные легкие бетоны для ресурсоэнергосберегающего индустриального домостроения // В.Н. Ярмаковский [и др.]. Строительные материалы. № 4, 2012 - С. 4-11.
10. Долгорев А. В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов: физико-химический анализ. Справочные пособия. -М. Стройиздат, 1990. - 456 с.
11. Боженова П. И., Глибина И. В., Григорьев Б. А. Строительные материалы из побочных продуктов промышленности. М.: Стройиздат, 1986. 140 с
12. Безруков П. Л. Фосфориты Каратау. Алма-Ата: Наука, 1954.
13. Гиммельфарб Б. М. и др. Геология месторождений фосфоритов. //Труды ГиГХСа, 1962. вып. 7. с 25-31.
14. Ершов В. А. Электротермическая переработка фосфоритов Каратау. Л.: Наука, 1972. с. 5-68.
15. Сулейменов С. Т. и др. Электротермические фосфорные шлаки-сырье

- для получения стеклокристаллических материалов. Алма-Ата: Наука, 1976. 216 с.
16. Хюльзенберг Д., Крюгер Х. Г. и др. Механизация процессов формирования керамических изделий. М.: Стройиздат, 1984. 263с.
 17. Ребиндер П. А. Вязкость дисперсных систем и структурообразования // Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. / Изд-во АН. СССР. Т.1. 1941. с. 361-378.
 18. Серб-Сербина Н. Н. Структурообразование в водных суспензиях бентонитовых глин. // Коллоидный журнал. Т. 9. № 5. 1947. с. 381-405.
 19. Ребиндер П. А. Новые методы характеристики упруго-пластичновязких свойств структурообразованных дисперсных систем и растворов высокополимеров. // Новые методы физико-химических исследования поверхностных явлений: Тр. Ин-та физ. химии АН. СССР. Вып. 1. 1950, стр. 5-12
 20. Reh binder P. Coagulation and thixotropic Structures Discuuss // Faraday Soc. 1954. P. 151-160
 21. Ничипоренко С. П. Основные вопросы теории процессов обработки и формирования керамических масс. Киев: Науково думка, 1960. 110 с.
 22. И. А. Альперович, П. И. Беренштейн Г. С. Блок. О применений метода погружения конуса по принципу П. А. Ребиндера для исследования глины // Стекло и керамика, 1953, № 8. -с. 22-25
 23. И. М. Горкова. Исследование глинистых пород при помощи конического пластометра. // Коллоидный журнал, 1956, №1. -с. 26-30
 24. С. П. Ничипоренко. Пути улучшения качества обработки пластических глиняных масс, // Сб. трудов. Новое в строительной технике и строительные материалы. АН. УССР, 1963, вып. 4. -с. 50-55.
 25. С. П. Ничипоренко. К теории обработки пластичных керамических масс. Киев.: Издательство АН. УССР, № 1, 1954. -200 с.
 26. С. П. Ничипоренко. Физико-химическая механика дисперсных систем в технологии керамики. // Коллоидный журнал, 1958, № 5. с. 575-581.
 27. С. П. Ничипоренко. Основные вопросы теории пластической обработки и формовки керамических масс.: Автореф. докт. диссерт. Харьков, 1958. 31.
 28. Попильский Р. Я., Пивинский Ю. Е. Прессование порошковых керамических масс. М.: Металлургия, 1983. 175 с.
 29. Шербань Н. И. Теория и практика прессования порошков. Киев: Науково думка, 1975. 110 с.
 30. Кингери У. Дж. Процессы керамического производства. М.:Иностранная литература, 1960. 214 с.
 31. Сайбулатов С. Ж., Сулейменов С. Т., Ралко А. В. Золотокерамические стеновые материалы. Алма-Ата: Наука, 1982. 291 с.
 32. Никитина Л. М. Термодинамические параметры и коэффициент масса переноса во влажных материалах. М.-Л. Госэнергоиздат. 1963, с. 500

33. Лыков А. В. О термодиффузии влаги. // Журнал прикладной химии, 1935, т. 8, с. 19.
34. Цимерманис Л. Б. Термодинамические и переносные свойства капиллярно-пористых тел. Челябинск, Южно-Уральское книжное издательство, 1971, с. 202.
35. Лыков А. В. Явление переноса в капиллярно-пористых телах. М., Гостехиздат, 1954, с. 206.
36. Носова З. А. Чувствительность глин к сушке. М., Гидрометеиздат, 1946, с. 49.
37. Нохратян К. А. Сушка керамических изделий. М., Профиздат, 1958, с. 240.
38. Остриков М. С., Дибров Г. Д., Петров Г. Т. Деформирующие действия осмотически обезвоживающих жидких сред. // Коллоидный журнал, 1965, № 1, с. 82.
39. Роговой М. И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики. М., Стройиздат, 1974, с. 320.
40. Терцаги К. Теория механики грунтов. М., Госстройиздат, 1961, с. 507.
41. Чижский А. Ф. Чувствительность глин к сушке. // Стекло и керамика, 1954, № 4, с. 11.
42. Яршевский А. В. Теория сушки и возможности ее практического использования при сушке кирпича-сырца. Местные строительные материалы. М., 1946, т. 1, с. 27.
43. Верозомская А. А. Об особенностях усадки глин монтибриллонитового материала в процессе изотермической сушки. В кн.: Материалы I Украинской конференции. Научные основы технологии и развития производства стеновой строительной керамики в Украинской ССР, Киев, 1970. с. 7.
44. Остриков М. С., Дибров Г. Д., Петров Г. Т. Деформирующие действия осмотически обезвоживающих жидких сред. // Коллоидный журнал, 1965, № 1, с. 82.
45. Пиевский И. М., Голубчиков В. В., Назаренко Г. Д., Степанова А.М. Исследование кинетики усадки глин в зависимости от дисперсионной среды и пародепрессионных пленок. // Теплофизика и теплотехника, 1969, №16, с. 34.
46. Нохратян К. А. Сушка и обжиг в промышленности строительной керамики. М., Госстройиздат, 1962, с. 603.
47. А.С. 1488280. Сырьевая смесь для изготовления строительного кирпича / С.Т.Сулейменов, Б.Е. Косаев, С.А.Монтаев, Ж.Т.Сулейменов (СССР) // Б.И. 1989. - №23.
48. Морозов В. И. Физические основы пластического формования кирпича. М., Стройиздат, 1973, с. 135.
49. Беркман А. С., Мельникова И. Г. Структура и морозостойкость стеновых материалов. // Строительные материалы, 1954, №4, с. 11.
50. Белопольский М. С. Количественная оценка чувствительности глин к

- сушке. // Стекло и керамика, 1961, №12, с. 12.
51. Чижский А. Ф. Механизм и условия возникновения трещин при сушке керамики. // Стекло и керамика, 1949, № 10, с. 15.
 52. Белопольский М. С. Механизм и критерий трещинообразования керамических изделий пластического формования при сушке. // Труды НИИ стройкерамики, 1961, вып. 18, с. 3.
 53. Лепилкина Л. А. Причины растрескивания керамических масс в процессе сушки. // Стекло и керамика, 1959, № 8, с. 319.
 54. Лыков А. В. К теории растрескивания керамических материалов в процессе сушки. // Стекло и керамика, 1949, № 12.
 55. Пиевский И. М., Готкис А. И., Гречкина В. В. Исследование кинетики напряженного состояния кирпича в процессе сушки. Теплообмен и гидродинамика. Киев, Науково думка, 1977, с. 86.
 56. Пиевский И. М., Готкис А. И., Гречкина В. В. Влияние реологических характеристик, температуры материала и интенсивности теплообмена на кинетику напряженного состояния поверхностного слоя тонкой пластины. // Докл. АН. УССР. Серия А. Киев, 1978, с. 81.
 57. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика как новая область знаний. // Вестник АН. СССР, 1957, т. 32, № 10, с. 32.
 58. Золотарский А. З., Яскевич Т. Г., Сайбулатов С. Ж. Исследование структурно-механических свойств зологлиняных масс на основе золы Алма-Атинской ГРЭС. // Комплексное использование минерального сырья, 1979, № 4, с. 67.
 59. Золотарский А. З., Сайбулатов С. Ж., Яскевич Т. А. Структурно-механические свойства керамических масс на основе золы сухого отбора Ермаковской ГРЭС. // Комплексное использование минерального сырья, 1980, № 11, с. 50.
 60. Ничипоренко С. П. Пути улучшения качества обработки пластичных глинистых масс. // Новое в строительной технике. Строительные материалы. Киев. Издательство АН. УССР, 1956, с. 73.
 61. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. Киев, Науково думка, 1968, с. 75.
 62. Ничипоренко С. П. О теории обработки пластичных керамических масс. Киев, издательство АН. УССР, 1955, с. 40.
 63. Ничипоренко С. П., Абрамович М. Д., Комская М. С. О формовании керамических масс в ленточных прессах. Киев, Науково думка, 1971, с. 76.
 64. Ничипоренко С. П. Основные вопросы теории процессов обработки и формования керамических масс. Киев, издательство АН. УССР, 1960, с. 112.
 65. Пиевский И. М., Голубчикова В. В., Готкис А. И. Исследование реологических свойств глинистых систем при различных влажностях и температурах в присутствии поверхностно-активного вещества. //

- Труды IV Всесоюзного совещания по тепло и массообмену. Минск, 1972, т. 3. с. 311.
66. Цимерманис Л. Б. Схема структурных состояний системы глины-вода и ее использования для оптимизации процесса сушки керамических изделий. // Строительные материалы, 1978, № 11 с. 27.
 67. Цимерманис Ф. Х., Ружанский С. Д. Изменение структурно-механических характеристик глинистых систем в процессе сушки. -В кн.: Инженерно-физические исследования строительных материалов. Челябинск, НИИСтромпроект, 1976, с. 28.
 68. Цимерманис Л. Б., Цимерманис Ф. Х., Банников Г. Е., Ружанский С. Д. К вопросу о влажностном состоянии, структурных и реологических характеристиках системы глина- вода в процессе обезвоживания. - Там же, с. 22
 69. Роговой М. И. Увлажнение глины паром в производстве кирпича. М., Стройиздат, 1944, с. 63.
 70. Белопольский М. С. Расчет рационального режима сушки керамических изделий пластического формования. // Труды НИИСтройкерамики, 1964, вып. 24, с. 70.
 71. Пиевский М. П., Мильштейн И. З., Духненко И. Т. Исследование внутреннего массопереноса в капиллярно-пористых коллоидных телах. // Труды IV Всесоюзного совещания по тепло и массообмену. Минск, 1972, т. 6, с. 35.
 72. Пиевский И. М., Мильштейн И. З., Назаренко Г. Д. Реконструкция туннельных и камерных сушильных установок с целью интенсификации процессе сушки кирпича и сокращения формовочных смен. // Труды II Украинской конференции по научным основам технологии и развития производства стеновой строительной керамики. Киев, 1972, с. 220.
 73. Смольский Б. М. Внешний тепло-массообмен в процессе конвективной сушки. Минск, 1957, с. 205.
 74. Справочный материал по золе и шлакам теплоэлектростанций СССР. М., ОНТИ, 1974, с. 86.
 75. Жуков Д. В. Скоростная сушка кирпича- сырца. М., Госстройиздат, 1958, с. 155.
 76. Роговой М. И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики. М., Стройиздат, 1974, с. 320.
 77. Емеяко Д. Д. Скоростная сушка кирпича-сырца. // Строительные материалы, 1965, № 11, с. 5.
 78. Роговой М. И. Пороки глиняного кирпича и меры борьбы с ними. -В кн.: Улучшение качества глиняного строительного кирпича. М., Легкая индустрия, 1964, с. 3.
 79. Лундина М. Г. Сокращение сроков сушки кирпича. // Стекло и керамика, 1959, № 7, с. 15.
 80. Красильникова З. С., Дущенко В. П., Дринь А. П. Влияние добавки

- золы ТЭС на влагопроводные свойства глиномасс. // Строительные материалы, 1975, № 2, с. 22.
81. Хигерович М. И. Улучшение сушки кирпича влагозадерживающими пленками на боковых гранях. М., издательство МИСИ, 1957.
 82. Эстрович В. С. Производство лицевой и фактурной керамики на ленточном прессе. -В кн.: Сб. по обмену опытом в промышленности строительной керамики, 1956, № 4.
 83. Лундина М. Г., Рысь Н. Ф. Добавки для улучшения качества кирпича и керамических камней. В кн.: Техническая информация. Серия "Промышленность стеновых материалов, извести, гипса и др." Вып. 12. М., ЦНИИТЭстром, 1966.
 84. Кремнев С. А., Боровский В. Р., Пиевский И. М., Шенманов В. А. Пародепресссионный метод сушки материалов высокотемпературным теплоносителем. -В кн.: Теплофизика и теплотехника. Киев, 1964, с. 321.
 85. Пониоровская Л. И. Взаимодействие между окисью кальция и окисью алюминия в твердой фазе. Автореф. дис. на. учен. степени канд. Техн. наук. Харьков, 1958.
 86. Торопов Н. А., Барзановский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и оксидных систем. М.-Л., издательство АН. СССР, 1963, с. 258.
 87. Lagergivist wallmarrs., westgrena. // I. Anorg. Chem., 1977, v. 234, № 1.
 88. Jagitsch R. // Chem. Ztbl, 1936, v. 2, № 1296.
 89. Бабушкина В. И., Матвеев Г. И., Мchedлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М., Госстройиздат, 1972, с. 352.
 90. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неограниченных веществ по стандартной энтропии. Тбилиси, издательство АН. ГрузССР, 1962, с. 222.
 91. Мchedлов-Петросян О. П., Бабушкина В. И. Термодинамические методы исследования твердофазовых реакции в силикатных системах. -В кн.: Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. М., Госстройиздат, 1960, с. 28.
 92. Будников П. П., Гинстлинг А. Ш. Реакция в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971, с. 488.
 93. Блюджюс С. Г., Курас П. В., Каминскас Э. Л. Термодинамический анализ реакции в системе $\text{CaCO}_3 - \text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2$. // Труды ВНИИ-теплоизоляции, 1973, вып. 7, с. 173.
 94. Гинстлинг А. Ш. Реакции в смесях твердых веществ. //Физико-химические основы керамики. М.: Промстройиздат, 1956. с.483-498.
 95. Мchedлов-Петросян О. П. Изменение глин при нагревании. // Физико-химические основы керамики. М.: Промстройиздат, 1956. с.95-113.
 96. Августиник А. И. Фазы и свойства керамического материала. // Физико-химические основы керамики. М.: Промстройиздат, 1956. с.139-159.

97. Будников П. П., Геворкян. Структура фарфора и его свойства. // Физико-химические основы керамики. М.: Промстройиздат, 1956. с.183-198.
98. Tamman G. Z. // Anorg. Allg. Chem. 1936. 170. № 12. P. 420-430.
99. Jander W. Z. // Ibid. 1928. 41. № 42. P. 73-77.
100. Jost W. // Diffus. und Chem. React. festen stoffe. 1937. № 97. s. 120-122.
101. Повареных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Науково думка, 1966. 547 с.
102. Френкель Я. И. Вязкое течение в кристаллических телах.// Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1946. т.16. Вып. I. с. 29-32.
103. Пинес Б. Я. О вязком разрыве структуры. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1946. т. 16. Вып.I. с. 744-754.
104. Павлушкин Н. М. Спеченный корунд. М.: Госстройиздат, 1961. 340 с.
105. Machensie I. K., Shutfleworth R. // Proc. Phys. Soc. 1949. 62. №12. P. 129-135.
106. Cobbe R. S. // L. Appl. Phys. 1969 51 № 17. P. 420-421.
107. Куколев Г. В., Гринева А. М. Высоковольтный фарфор с низкими диэлектрическими потерями. // Стекло и керамика. 1969. № 1. с. 26-28.
108. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Госстройиздат, 1961. с.69-85.
109. Есин О. А. О строении расплавленных силикатов. //Успехи химии. 1957. т.26. № 12. с.1374-1377.
110. Стрелов К. К., Мамыкин П. С. Технология огнеупоров. М.: Металлургия, 1978. 376 с.
111. Будников П. П. Химия и технология строительных материалов и керамики. М.: Стройиздат, 1965. 697 с.
112. Геворкян Х. О. Исследование физико-химических процессов обжига тонкокерамических материалов. // Армянский химический журнал. 1969. 22. № 3. с.250-255.
113. Будников П. П., Геворкян Х. О. Некоторые вопросы теории образования фосфорного черепка. // Журнал прикладной химии. 1951. т.24. № 2. с.125-133.
114. Брон В. А., Райченко Т. Ф. Влияние газовой среды на фосфоритовые изделия при нагревании. // Огнеупоры. 1958. № 8. с.361-365.
115. Павлов В. Ф., Назаров А. П. Влияние газовой среды на свойства керамических изделий. // Стекло и керамика. 1973. № 2. с. 22-23.
116. Нехорошев А. В., Цителаури Г. И., Хлебионек Е., Жадамбаа Ц. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. М.: Стройиздат, 1991, 488 с.
117. Нехорошев А. В. Комплексный закон структурообразования. // Общая теория строительных материалов. -4.1. -М.: МИИЗ, 1977, -с.7-32.
118. Нехорошев А. В. Расчет направленного структурообразования в технологии строительных материалов. // Изв. вузов. Стр-во и архитекту-

- ра. -1978. -№ 8. -с. 68-73.
119. Нехорошев А. В., Гусев Б. В., Баранов А. Г., и др. Явление, механизм и энергетические уровни образования структурированных дисперсных систем. // ДАН СССР. -1981. -т.258. № 1. с. 149-153.
 120. Нехорошев А. В. Три общие закономерности в оптимальной технологии строительных материалов. // Новые строительные материалы и конструкции для сельского строительства. -М.: МИИЗ, 1985. с. 69-74.
 121. Пивинский Ю. Е. О фазовых соотношениях, важнейших технологических свойствах и классификации керамических и других вяжущих систем. // Огнеупоры. -1982. -№ 6. -с. 49-60.
 122. Рыбьев И. А., Нехорошев А. В. Исходные методические позиции при исследовании искусственных строительных конгломератов. // Строительные материалы. -1980. -№ 2. -с. 24-26
 123. Жадамбаа Ц. Способ производства лицевой цветной керамики в регулируемой парогазовой среде. Автореф. дис. канд. техн. наук. -М, 1979. -25 с.
 124. Куприянов И. В. Способ гиротермальной обработки керамзитобетонных изделий в камере с индукционными нагревателями. Автореф. дис. канд. техн. наук. -М.: 1978. -20 с.
 125. Лобков В. А. Физико-механические характеристики легкого бетона на пространственном структурообразующем заполнителе из пенополистирола. // Архитектура, планировка и строительства села. -М.: МИИЗ, 1981. -с. 60-65.
 126. Синянский И. А. Технология формования промышленных изделий из легкого бетона со стереорегулярной макроструктурой: Автореф. дис. канд. техн. наук. -М., 1985. -22 с.
 127. Соколов В. А. Разработка и исследование технологии приготовления бетонных смесей на активизированном цементном тесте.: Автореф. дис. канд. техн. наук. -М., 1971. -22 с.
 128. Щербак С. А. Основы твердения бесцементных бетонов в неавтоклавных условиях. //Применения эффективных материалов и конструкции в сельском строительстве. -М.: МИИЗ. 1984. -с. 82-86.
 129. Ахвердов И. Н. Основы физики бетона. -М.: Стройиздат, 1981. -464 с.
 130. Вознесенский В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. - 2-е изд. -М.: Финансы и статистика, 1981. -263 с.
 131. Современные методы оптимизации композиционных материалов. / Под. ред. В. А. Вознесенского. -Киев: Будівельник, 1983. -144 с.
 132. Волоснев С. А. Влияние технологических факторов на процессы структурообразования цементно-водных систем.//Применение эффективных материалов и конструкции в сельском строительстве. М.: МИИЗ, 1984. -с. 75-82.
 133. Дибров Г. Д. Молекулярно-поверхностные явления в дисперсных структурах, деформируемых в активных средах. Автореф. дис. докт.

- хим. наук. -Киев, 1970, -46 с.
134. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. -М.: Химия, 1976. -464 с.
 135. Крылов Б. А. Вопросы теории и производственного применения электрической энергии для тепловой обработки бетона в разливных температурных условиях: Автореф. Дис. докт. техн. наук. -М.: 1970. -55 с.
 136. Рыбьев И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. - М.: Высшая школа, 1978, - 309 с.
 137. Счастный А. Н. Оптимизация тепловой обработки изделий из цементных и силикатных бетонов в различных газовых средах: Автореф. дис. докт. техн. наук. -М., 1979. -40 с.
 138. Шуров А. Ф. Дисперсно-кристаллитная структура и прочность пористых силикатных материалов: Автореф. дис. докт. техн. наук. -Л., 1979. -45 с.
 139. Айпер Р. Химия кремнезема. 4. 2. -М.: Мир, 1982. -712 с.
 140. Баранов А. Т. Основы формирования структуры ячеистых бетонов автоклавного твердения: Автореф. дис. докт. техн. наук. -М., 1981. -47 с.
 141. Боженков П. И. Технология автоклавных материалов. -Л.: Стройиздат, 1978. -368 с.
 142. Волоснев С. А., Козлов А. Н., Нехорошев А. В. и др. Магнетизм мелкодисперсной системы кремнезем-вода. // ДАН СССР. -1987. -т. 296. - № 3. -с. 558-560.
 143. Долгополов Н. Н. Электрофизические методы в технологии строительных материалов. -М.: Стройиздат, 1971. -240 с.
 144. Жаворонков Н. М., Нехорошев А. В., Гусев Б. В. и др. Свойство коллоидных систем генерировать низкочастотный переменный ток. // ДАН СССР. -1983. -т.270. -№ 1. -с.124-128.
 145. Нехорошев А. В., Сорочкин М. А., Макарачев А. С. Изучение образования квазигидрата окиси кальция при гидратации портландцемента. // ДАН СССР. -1978. -т.238. № 2. -с. 411-414.
 146. Нехорошев А. В., Гусев Б. В., Нехорошев Ю. А. и др. Собственные колебания цементно-водный компоненты бетонной смеси при формировании бетонных и железобетонных изделий. // Изв. вузов. стр-во и архитектура. -1984. -№ 6. -с. 64-68.
 147. Нехорошев А. В. Эффект полицеии в технологии строительных композиционных материалов. // Тр. четвертой Национальной конференции по механике и технологии композиционных материалов. - София, 1985. -с. 471-474.
 148. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. -Л.: Химия, 1985. -384 с.
 149. Августиник А. И. Реакции разложения каолинита в восстановительных условиях. // Всесоюзное совещание "Влияние газовой среды на химические реакции в производстве силикатных материалов". -

- Вильнюс, 1974. -с.6.
150. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. -Л.: Химия, 1984. -303 с.
 151. Щербан С. А., Мамонтов В. И., Нехорошев А. В. Электромагнитные явления в процессах структурообразования. // Новые строительные материалы и конструкции для сельского строительства. -М.: МИИЗ, 1985. -с. 74-78.
 152. Bollman W. Crystal Defects and crystalline Inter faces. -Berlin: Springer Verl. 1970. -244 p.
 153. Nehoroshev A. V., Gusev B. V., BaranoV A. T., Holpanov L. P. Phenomenon, Mechanism and Energetic Levels of the Formation of Structurized Dispersion Systems. // Physico-chemical mechanics. -Sofia. 1983. № 10, p. 3-6.
 154. Огонесян Р. Б., Виноградов Б. Н. Высокопрочные изделия из легкоплавких глин. // Строительные материалы. -1973. -№ 6. -с. 36-37.
 155. Нехорошев А. В., Сорочкин М. А., Макарычев А. С. Получение лицевой цветной керамики из легкоплавкой глины месторождения Толгойт мир. // Тр. Моск. ин-т. инж. землеустр. -1978. -Вып. 91. -с. 63-69.
 156. К оценке температурной границы субсолидусного состояния систем// М. И. Рыщенко, Л. А. Белостоцкая, Г. В. Лисачук, Л. М. Салтевская. // Докл. АН УССР. 1982. №11. с.78-80.
 157. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат. 1977. 240 с.
 158. Рыщенко Г. С. и др. Влияние некоторых плавней на прочностные и эксплуатационные показатели фасадных керамических плиток. / Исследования в области производства изделий керамики: Тр. НИИСтройкерамики. 1984. Вып.55. с.66-71.
 159. Гонтмахер В. Е. Исследование процесса спекания и минерализующего действия апатита, содержащего в плавне, при производстве фасадной керамики: Автореф. дис. канд. техн. наук. М.: 1977. 18 с.
 160. Пащенко А. А. Физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1986. 368 с.
 161. Рыщенко М. И., Лисачук Г. В. Повышение эксплуатационных свойств керамики. Харьков: Вища школа.
 162. Грим-Гржимайло О. С. О процессах развивающихся в волластонитовых массах при обжиге. // Тр. НИИСтройкерамики, 1968. Вып.29. с.127-129.
 163. Галперина М. К., Мейтина В. В. Волластонитосодержащая порода дальневосточного месторождения как сырье для керамических плиток. // Тр. НИИСтройкерамики, 1977. Вып.43. с.11-12.
 164. Салтевская Л. М. и др. Синтез волластонита и его применение в керамических массах. // Стекло и керамика. 1974. №2. с.22-23.
 165. Kurzuck H. G., Wuhrer J. Synthefischer wollastonif and seine ver-

- wendung in keramischer masse. // Keramische zeitschrift. 1971. 23. №3. s. 127-131.
166. Квятковская К. К., Мейтина В. А. Обогащение волластонитовых руд Койташ, Каргалы, Босага и составление волластонитовых концентратов в массах для облицовочных плиток. // Тр. НИИСтройкерамики. 1969. Вып.31. с. 4-11.
 167. Шевцов В. Я., Цапков Н. Т. Получение волластонитовых концентратов для керамики. // Стекло и керамика. 1964. №6. с. 32-33.
 168. Бровкова В. Н. Применение необогащенного волластонита для облицовочных плиток. // Стекло и керамика. 1979. №11. с. 14-16.
 169. Ж.Т.Сулейменов, С.А.Монтаев. Эффективная строительная керамика с волластонитовой структурой // Новости науки Казахстана. сер. Развитие современной науки. Будущее науки. - Вып.1. Алматы, 1996-с.75-77.
 170. С.А.Монтаев. Фазовые изменения в двухкомпонентных керамических композициях строительного назначения.//Сборник трудов КПТИ им.И.Жахаева "Актуальные проблемы в экологии и природопользовании". ч.II - 1996. - с. 29-31.
 171. С.А.Монтаев. Влияние интенсификаторов спекания и кристаллизации на свойства керамических масс. / Деп. В КазГосИИТИ, Алматы, 1996, №7140 - Ка 96, 5 стр.
 172. А.С. 1468882. Шихта для изготовления строительных изделий / Ж.Т. Сулейменов, Б.Е.Косаев, С.А. Монтаев (СССР) // Б.И. 1989 - № 12.
 173. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. 463 с.
 174. Валишев Р. Ш., Нудельман Б. И., Иргашев Т. И. Повышение качества декоративных и огнеупорных свойств кирпича. Ташкент, 1993. 583 с.
 175. Котлярова Л. В., Петренко Е. Т., Новиков М. С. Использование золы Шахтинской ГРЭС и Каменской ТЭЦ в производстве кирпича. // Реферативная информация "Использование отходов и попутных продуктов для изготовления строительных материалов, изделий и конструкций. М.: ВНИИЭСМ, 1973. Вып. 6. с. 3-5.
 176. Ефимов Р. Е., Абраменкова А. М. Применение золы-уноса ТЭЦ в качестве отощающей и топливной добавки в производстве кирпича. // Реферативная информация "Использование отходов и попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды. М.: ВНИИЭСМ, 1978, вып. 2. с. 11-12.
 177. Арапов Ф. М. Механизация отделения приготовления и ввода отощающих и выгорающих добавок. // Реферативная информация "Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей". М.: ВНИИЭСМ, 1975, вып.4, с. 14-16.
 178. Кириллова Л. К. Использование золы ТЭЦ как отощающей добавки при производстве глиняного кирпича. // Реферативная информация "Промышленность керамических стеновых материалов и пористых

- заполнителей”. М.: ВНИИЭСМ, 1976, вып.4, с. 3-4.
179. Бурмашева Ф. А., Мамадалиева К. М., Бородина Л. Е. Состояние производства кирпича в Узбекской ССР и пути улучшения его качества. Обзорн. информ. УзНИИНТИ, Ташкент, 1977.
 180. Роговой М. И. Совершенствование составов сырьевых смесей на кирпичных заводах. // Реферативная информация “Промышленность строительных материалов. М.: ВНИИЭСМ, 1976, вып. 8, с. 11.
 181. Бурмистров В. Н., Новинская В. И., Климцова И. Н. Исследование зол ТЭС как сырья для производства стеновых изделий. // Труды ВНИИСтромп, 1973, вып. 25 (55), с. 3.
 182. Круглицкий Н.Н., Пашенко Г.Ф., Ралко А.В., Степашко Е.И.Изучение процессов структурообразования в системе зола-жидкое стекло //Химическая технология, 1975, №5
 183. Ралко А.В., Бакланов Г.М., Пашенко Г.Ф. Высокопрочная керамика на основе зол Трипольской ГРЭС // Строительные материалы и конструкции, 1974, №1
 184. Иванов И.А., Калашникова И.Г. Исследование зол ТЭС с повышенным содержанием несгоревших отсатков для получения обжигового кирпича полусухого прессования В кн.: Технология изготовления конструкции для полносборного строительства в Сибири. Новосибирск, 1974.
 185. Иванов И.А., Калашникова И.Г. Использование зол в производстве кирпича полусухого прессования// Информационный листок №260. Пенза, ЦНТИ,1973,с.3
 186. Антипин А.Н. Использование золы-уноса тепловых электростанций в США.// Строительные материалы, 1969, №3. с. 39
 187. Reidelbach J. A. An industrial evaluation of flu ash bricrs // Jnform. Cire/ Mines. U.S.Dep/ Inter, 1970/ № 8488, p.198-200
 188. Jaffers P.E. Worlds first fly ash brier plant “ Brick and Clay Record”, 1972, v.61, №5, 18-20
 189. New processeres turm wastes into bricrs // chem and End. News, 1971, v.49. №38, p.49-50
 190. Сайбулатов С.Ж., Касымова Р.Е., Рончинский Е.М. Сырьевая смесь для изготовления строительного кирпича. Авт.свид.ССР №594 77. Бюл.изобр, 1978,№7
 191. Сайбулатов С.Ж., Куатбаев К.К., Рончинский Е.М. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий “золочерам”. Авт.свид.СССР №638576 Бюл.изобр.,1979, №47
 192. Сайбулатов С.Ж., Кулбеков М.К. Способ изготовления керамических декоративных плиток. Авт.свид.СССР № 675030 Бюл.изобр., 1979, №27
 193. Сайбулатов С.Ж., Кулбеков М.К. Способ изготовления керамических декоративных плиток. Авт.свид.№777015 Бюл.изобр.1980,№41
 194. Кулбеков М.К. Сайбулатов С.Ж. Исследование процессов тепло,-

- массообмена золокерамических материалов на основе золы Алма-Атинской ГРЭС. В кн.: Новые разработки молодых ученых в области технологии, труктурообразования и свойств современных строительных материалов. Киев 1980,с.55.
195. Нурбатуров К.А., Кулбеков М.Ю,Сайбулатов С.Ж. Качественный анализ золы ТЭС на сушильные свойства зологлинистых масс. В кн.:Новые разработки молодых ученых в области технологии, структурообразования и свойств современных строительных материалов. Киев , 1980, с.58
 196. Ралко А.В., Сайбулатов С.Ж., Кулбеков М. Исследование некоторых процессов тепло- и массообмена при термической обработке зол, глин и их смесей, - В кн.: теплопроводность и конвективный теплообмен. Киев. 1980, с.46
 197. Ралко А.В., Сайбулатов С.Ж., Кулбеков М. Изучение тепловых эффектов обжига зол, глин и их смесей.// Вестник Киевского политехнического института, 1980, вып.17,с72
 198. Сайбулатов С.Ж,Касымов Р.Е., Золотухина Н.В. Повышение морочности кирпича на основе массивидных с углинков // Труды ВНИИстрома, 1976, вып.31 (14), с.86
 199. Сайбулатов С.Ж., Куатбаев К.К. и др. Производство кирпича из зол ТЭС // Строительные материалы, 1977, №7, с. 23.
 200. Сайбулатов С.Ж. Минеральная часть угля Экибастузского бассейна-ценное сырье для кирпичной промышленности// Комплексное использование минерального сырья, 1978, №5 с.80.
 201. Сайбулатов С.Ж., Ранчинский Е.М. Состояние и перспективы использования золошлаковых отходовв производстве местных стеновых материалов.// Комплексное использование минерального сырья, 1978,№6 с.81
 202. Сулейменов С.Т., Сайбулатов С.Ж. Ценное сырье для обжиговых стеновых материалов // Народное хозяйство Казахстана, 1979, №7, с.28
 203. Сулейменов С.Т., Сайбулатов С.Ж., Такибаева С.С. Микроструктура и фазовый состав кирпича на основе золы Алма-Алматинской ГРЭС и Чингильдинской глины// Комплексное использование минерального сырья,1980, №9 с.58
 204. Сулейменов С.Г., Сайбулатов С.Ж., Кулбеков М. Механизм и кинетика выгорания остаточного топлива при обжиге стеновых изделий на основе золы ТЭС- там же, №1, с.57
 205. Сулейменов С.Т., Такибаева С.С., Сайбулатов С.Ж. Исследование составов зол ТЭС и ГРЭС Казахстана с целью определения пригодност их для получения строительных материалов. Там же №6, с.41
 206. Заявка ФРГ №1671229, кл.80 В 18/02, 1973
 207. А.С. 1470721. Керамическая масса для изготовления строительного кирпича / Ж.Т.Сулейменов, Б.Е.Косаев, С.А.Монтаев (СССР) // Б.И. 1987, - №13.

208. А.С. 1440894. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий / Ж.Т.Сулейменов, Б.Е.Косаев, С.А.Монтаев, Л.А.Куттыбаева (СССР)// Б.И. 1988, - № 44.
209. А.С. 1766875. Керамическая масса для изготовления строительного кирпича/ Ж.Т.Сулейменов, Б.Е.Косаев, С.А.Монтаев (СССР) // Б.И. 1992, - № 37.
210. А.С. 1641791. Керамическая масса для изготовления строительного кирпича/ Ж.Т.Сулейменов, М.Т. Жугинисов, Б.Е.Косаев, С.А.Монтаев, Ж.Б.Жугунисова // Б.И. 1991, - № 14.
211. А.С. 1379274. Сырьевая смесь для изготовления легкого заполнителя / С.Т.Сулейменов, Б.Е.Косаев, Ж.Т.Сулейменов, С.А.Монтаев//Б.И. 1988, - № 9.
212. А.С. 1304336. Стекло для получения стеклокристаллического материала / П.Д.Саркисов, Ж.Т.Сулейменов, Монтаев С.А. и др. Для служебного пользования, 1984.
213. Рябов Р.П. Зола-унос в производстве кирпича и стеновых блоков // Строительные материалы, 1969, №4 с.38
214. Патент Великобритании, 1058615, 1964
215. Тумашов В.Ф. Особенности применения никелевых граншлаков в составах глиняного кирпича.// Труды НИИИсторойкерамики “Исследование в области производства изделий стр. керамики М.: 1984 вып. 55 с. 87-90
216. Реферативный сборник ЦНИИТЭИМС, серия Экономия и рациональное использование сырьевых, топливно-энергетических и других материальных ресурсов “Использование металлургических, электротермофосфорных и топливных шлаков в строительной индустрии М: 1989 выпуск 13
217. Сеитова Д.К., Хохолкова Л.А., Золотухин Н.В. Производство эффективных керамических камней с использованием фосфорных шлаков// Строительные материалы. 1976 №12 с, 26-27
218. Умарова М.Ш., Шамахсудов Ш., Нуруллаев З.П. Высокопрочная лицевая керамика из смесей на основе фосфорных шлаков // Строительные материалы 1977 №5 с.33-35
219. Набиев М.Н., Тохтаходжаев С.Т., Мякниченко М.Н. Исследование фосфорного шлака для использования его в керамической промышленности // Свойства и переработка шлаков в строительные материалы и изделия Челябинск, 1971 с.25-29
220. А.С. 775088 СССР, МКИ С 04 В 33/00 Керамическая масса для изготовления облицовочных плиток / К.К. Квятковская, В.Н. Аникушина СССР №2711813/29-33 заяв. 10.01.79 Оpubл. 30.10.0. Бюл.№ 40.
221. А.С. 631491 СССР МКИ С 04 В 33/00. Керамическая масса для изготовления облицовочных плиток/ П.И. Боженков и др. СССР №2494280/29-33; Заяв. 09.06.77; Оpubл. 05.11.78. Бюлл №41
222. S. A.Montayev, S.M.Zharylgapov, K.A.Bisenov, B.T.Shakeshev, and

- M.Zh.Almagambetova // Investigating Oil Sludges and Their Application as Energy Efficient and Modifying Component in Ceramic Pastes // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences May – June 2016 RJPBCS 7(3) Page 2407-2415)
223. Монтаев С.А., Бисенов К.А., Жарылгапов С.М., Монтаева А.С., Ирманов М.Ш. // Влияния температуры обжига на изменения физико-механических свойств стеновой керамики на основе лессовидных суглинков модифицированных нефтешламом // Вестник Жезказганского университета имени О.А.Байконурова №1 (31) Жезказган 2016. С 92-99
 224. Материалы международного форума Нефтяной шлам: как превратить отходы в доходы. «Новые технологии переработки нефтяных отходов и рекультивации загрязненных земель». Москва 18 июня 2012 г.
 225. Мустафин И. А. Разработка комплексной установки утилизации нефтяных шламов" автореферат канд. дис.)
 226. Kizinievič, Olga [Kizinievic, Olga]; Žurauskienė, Ramunė [Zurauskiene, Ramunė]; Mačiulaitis, Romualdas [Maciulaitis, Romualdas]; Kičaitė, Asta [Kicaite, Asta]. Study of the technogenical raw materials (catalyst) of the oil industry and possibility to utilize them in the constractional ceramics production Olga Kizinievic, Ramunė Zurauskiene, Romualdas Maciulaitis, Asta Kicaite // The 7th International conference "Environmental engineering" [elektroninis išteklius]. May 22-23, 2008 Vilnius, Lithuania : proceedings [CD]. Vilnius : Technika, 2008. ISBN 9789955282563. p. [1-7].
 227. Монтаев С.А., Монтаева А.С., Ерболатов С.А. Модификация керамических масс на основе лессовидных суглинков с целью получения энергоэффективной технологии стеновой керамики. // Современные тенденции развития науки и технологий, Сборник научных трудов по материалам III Международной научно-практической конференции, г. Бельгород, 30 июня 2015 г. В шести частях Часть IV, с 138-142 .
 228. Kizinievič, Olga; Žurauskienė, Ramunė; Kizinievič, Viktor; Žurauskas, Rimvydas; Tumonis, Liudas. Application of technogenic-raw material and burning out additive in composite ceramic system / Olga Kizinievič, Ramunė Žurauskienė, Viktor Kizinievič, Rimvydas Žurauskas, Liudas Tumonis // Materials science = Medžiagotyra : 20th International Baltic conference on Materials Engineering, Kaunas, October 27-28, 2011. Kaunas : Technologija. ISSN 1392-1320. Vol. 18, no. 3 (2012), p. 296-302.)
 229. Fakhfakh.E., Hadzhadzhi. Century, Medhioub.M. Effects of sand In addition on production of light fillers from Tunisia the smektitovykh of rich clay breeds // Applied Science Knitting // Release 3 - 4, 2007, page 228 – 237
 230. Инновационный патент № 29517 от 23.01.2015 г. «Способ получения

- стенной керамики» Монтаев С.А., Бисенов К.А., Таскалиева А.Т., Жарылгапов С.М. и др.
231. Магид А.Б., Купцов А.В., Шайбаков Р.А. «Технологические процессы переработки нефтешламов» // Вестник АТИНГ, 2005г., № 6-7 – с. 82 - 86.
 232. Ахметов А.Ф., Ахметшина М.Н., Десяткин А.А., Хафизов Ф.Ш. Получение стойких топливных композиций с использованием нефтешлама // Нефтепереработка и нефтехимия с отечественными технологиями в XXI век: Тез.докл. II конгресса нефтегазопромышленников России - Уфа: ИПНХП, 2000. - с. 164.
 233. Ахметов А.Ф., Ахметшина М.Н., Десяткин А.А., Хафизов Ф.Ш. Создание агрегативно-устойчивых топливных смесей на основе тяжёлого котельного топлива и нефтешлама // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Тез. докл. XIII Междунар. науч.-практ. конф. - Уфа: Реак- тив, 2000. - с.124 .
 234. Ахметов А.Ф., Ахметшина М.Н., Десяткин А.А., Хусаинов Р.М., Рахметов Э.Э. Разработка технологии утилизации нефтешлама // Нефтяные топлива и экология: Тез. докл. республ. конф. мол. уч.- Уфа: УГНТУ, 2000. - с. 61)
 235. Жарылгапов С.М., Монтаев С.А., Бисенов К.А., Таскалиев А.Т. Research of a possibility of usage of oil sludge in technological objects // 30-31 октябрь, 2013г. Мюнхен, Германия. Science and Education. Materials of the IV international research and practice conference. Vol.I)
 236. Dmitriy V. Oreshkin, Alexander N. Chebotaev, Vladimir A. Perfilov Procedia Engineering Volume 111, 2015, Pages 607–611 XXIV R-S-P seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (24RSP) (TFoCE 2015)
 237. Russian Business Consulting (RBC) [Electronic resource]: Russian Business Consulting. Electronic journal, 2000. URL:http://t.rbc.ru/tyumen_freeneews/19/11/2014/956527.shtml (reference date 27.01.15)
 238. Independent Newspaper [Nezavisimaya gazeta] 2000 [Electronic resource]: URL: http://www.ng.ru/ng_energiya/2014-12-09/11_vred.html (reference date 27.01.15).
 239. Li H, Song S F, Qu C T, Xie Q and Yang B 2013 Study of treatment process and development of oily sludge Advanced Materials Research 838-841 2667–72
 240. Lrhvan H., Nicoletti N. Набухание и минерологический состав керамических материалов // Toning LTD. 1974. 98.№9. с. 205-210.
 241. Kundu P., Das S Utilisation of phosphorus plant staq in cramic wall tiles // cent class and ceram Res. Inst Bull. 1979. 26. №1-4. p. 60-63.
 242. Тихомирова С.А. Опыт использования шлаков в производстве облицовочных плиток // Керамическая промышленность. Экспресс информация №4. с.7-10.

243. Рыщенко М.И. и др. Исследование фосфорного шлака в производстве керамических облицовочных плиток // Керамическая промышленность. Экспресс информация. 1981 №12 с.23-27.
244. Золотухин Н.В., Гайко Е.М. Использование шлака электротермофосфорного производства для изготовления керамических стеновых изделий // Строительные материалы из местного сырья и отходов промышленности Казахстана. Алма-Ата Вып. 17. с. 94-97
245. Золотухин Н.В., Гайко Е.М. Крупноразмерные керамические изделия на основе шлаков электротермофосфорного производства // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука. 1984. №2 с. 62-65
246. Валишев Р.Ш. и др. Производство керамических дренажных труб с использованием фосфорных шлаков // Строительные материалы. М. 1980. с. 8-9
247. А.С. 1044620 СССР, МКИ С 04 В 27/04; С В 33/00. Керамическая масса/ Е.П.Дегтярь, С.И.Ибрагимов, И.Р.Расулов, Г.Ф.Серебринская СССР №3316382 / 29-33; Заяв. 14.07.81; Оpubл.30.09.83. Бюл.№12.
248. А.С. 1028637 СССР МКИ С 04 В 33/00. Керамическая масса для изготовления стеновых изделий / Е.М.Гайко, Н.В.Золотухин СССР. №3359302 / 29-33; Заяв. 03.12.81; Оpubл. 15.07.83. Бюл.№26
249. А.С. 1145003 СССР МКИ С 04 В 33/00. Шихта для изготовления стеновых керамических изделий/ М.К.Сартбаев, С.Т.Сулейменов, К.С.Сапарбеков, С.Ж.Сайбулатов, Н.А.Тотшанов СССР. №3647571 / 29-33 Заяв. 03.10.83; Оpubл. 15.03.85 Бюл.№10.
250. Садыкова С.А. Изделия на основе конгломерантных смесей из лессовидных суглинков и фосфорного шлака // Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов в водохозяйственном строительстве: Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции. Ташкент, 1985. с. 347-348.
251. Тиссен Г.И., Тумашов В.Ф. Зависимость вязкости и поверхностного натяжения шлаков фосфорного производства от колебаний химического состава// Химические и металлургические шлаки: Тр. УралНИИСтромпроекта. Челябинск, 1968 с.12-19
252. Стрельцов А.Н. и др. Вопросы использования побочных продуктов и отходов производства фосфора // Химическая промышленность 1969 №1 с.43-46.
253. Тиссен Г.И., Цимерманис Ф.Х. Химический состав и некоторые физико-химические свойства фосфорных шлаков //Шлаки фосфорной промышленности : УралНИИСтромпроекта. Челябинск, 1970.с.14-22
254. Лапин В.В. К минерологии тамасовских шлаков // Труды института геологических наук АН.СССР. Серия петрографическая, 1939. Вып.20. №6 с.35-40.
255. Владимирова Л.А. Фазовый состав и структура шлаков при производстве желтого фосфора// Строительные материалы и изделия из метал-

- лургических шлаков. М.: 1965 с.286-293.
256. Лапин В.В. и др. Влияние добавок фосфорного ангидрида и фтора на структуру металисилката кальция// Труды НИУи ФА. 1968. Вып.1 209 с.30-37.
 257. Владимирова Л.А. Исследование фазового состава и структуры шлака при производства фосфора// Шлаки фосфорной промышленности: труды УралНИИИстройпроекта. Челябинск, 1970 с. 48-57.
 258. Владимирова Л.А., Эпельбаум Л.И. Исследование процессов кристаллизации и спекания порошков гранулированных фосфорных шлаков//Шлаки фосфорной промышленности. Челябинск, 1970. с.58-67.
 259. Scheffe H/Experiments with mixtures//Journal of Roual statistical Society. 1958. Ser. B.V. 20 №2 p.344-370
 260. Налимов В.В. Теория эксперимента. М.:Наука, 1969 с.9-20
 261. Микешина Н.Т. Планирование экспериментов на симплексе//Новые идеи в планировании эксперимента. М.: Наука, 1969. с.177-190.
 262. Чемлева Т.А., Микешина Н.Т. Применение симплекса-решетчатого планирования при исследовании диаграмм “состав-свойство”//Новые идеи в планировании эксперимента. М.:Наука, 1969. с.197-208.
 263. Михеев И.А. Рентгенографический определитель минералов. М.: Госгеолотехиздат, 1957. 860 с.
 264. Jnder Jnorjanie to the Powder Difrraction tile published by ASTM, Philadelpis/ №3
 265. Книгина Т.И., Вершинина Э.Н., Тацки Л.Н. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей. М.: Высшая школа, 1985. с.110-112.
 266. Глуховский Л.И., Эпельбаум М.Б. Изменение прочности при спекании//Химические и металлургические шлаки: Труды УралНИИИстромпроекта. Челябинск, 1968. с.25-30.
 267. Глуховский Л.И., Эпельбаум М.Б. Исследование спекания шлака фосфорного производства методом измерения электропроводности// Химические и металлургические шлаки: Труды УралНИИИстромпроекта. Челябинск, 1968 с.41-45.
 268. Тумашов В.Ф. Теплофизические свойства фосфорного шлака при высоких температурах//Шлаки фосфорной промышленности: Труды УралНИИИстромпроекта. Челябинск. 1970 с.45-47.
 269. Wilder D.R.// J.Amer Ceram. Soc.1956. 26.№48. p.171-179
 270. Sune S.C., Coor R.Z.//J.Amer. Ceram. Soc. 1951. 34. №145 p.112-116.
 271. Шербань Н. И. Теория и практика прессования порошков. Киев: Науково думка, 1975. с. 3-26.
 272. Бакупов В. С. и др. Керамика из высокоогнеупорных окислов /Под ред. Д. Н. Полубаяринова и Попильского Р. Я. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
 273. Будников П. П. и др. Технология керамики и огнеупоров. М.: Госу-

- дарственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. 707 с.
274. Кингери У. Д. Введение в керамику. М.: Издательство литературы по строительству. М.: 1967. 498 с.
275. Бабушкин В. И., Матвеев Г. И., Мгедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Госстройиздат, 1972. 352 с.
276. Измалков В. И. Площадь пика как мере теплового эффекта/ Куйбышев, политехн. ин-т. М., 1987. 8 с. Деп. в ВИНТИ 27.04.87. №2982-887.
277. Построение линий равных значений (Программа для ЭВМ“Наири-2”) /УралНИИСтромпроект, Челябинск, 1978. 19 с.
278. Балышев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблица математической статистики. М.: Наука, 1965. 464 с.
279. Бондарь А. Г., Статюха Г. А. Планирование эксперимента в химической технологии. Киев.: Вища школа, 1976. 183 с.
280. Новик Ф. С., Минц В. С., Малков Ю. С. Применение метода симплекных решеток для построения диаграмм “состав-свойство”//Заводская лаборатория, 1967. №7. с.840-847.
281. Сулейменов С. Т. и др. Стеклообразование в системе волластонит-апортит-диопсид// Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974. с.122-127.
282. Косаев Б. Б. Стеклообразование и кристаллизация стекол в системе волластонит-апортит-тридимит: Дис. к.т.н. Ташкент, 1983. 153 с.
283. Августиник А. И. Керамика. Л.: Стройиздат, 1975. 592 с.
284. Понировская Л. И. Взаимодействие между окисью кальция и окисью алюминия в твердой фазе: Автореф. дис. канд. техн. наук. Харьков, 1958. 18 с.
285. Тиссен Г. И., имерманис Ф. Х. Химический состав и некоторые физико-химические свойства фосфорных шлаков/ Шлаки фосфорной промышленности. Челябинск, 1970. с.14-23.
286. Богородицкий Н. П. и др. Радиокерамика. Л.: Госэнергоиздат, 1963. 594 с.
287. Попильский Р. Я., Кондрашов Ф. В. Прессование керамических порошков. М.: Металлургия, 1968. 272 с.
288. Папроки С. Л., Хадж Э. С. Механические свойства материалов под высоким давлением. М.: Мир, 1973. Вып. 2. 300 с.
289. Рохваргер Е. Л. и др. Новая технология керамических плиток. М.: Стройиздат, 1977. 232 с.
290. Стрелов К. К., Мамыкин П. С. Технология огнеупоров. М.: Металлургия, 1978. 376 с.
291. Кайнарский И. С. Динас. М.: Металлургия, 1961. 470 с.
292. Доброхотов Н. И. Рациональный режим обжига керамических изделий. -В кн.: Печи и сушила силикатной промышленности. М.: Промстройиздат, 1956, с. 424.

