

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ



УДК 691.4:666.31.002.612

А.Е. БУРУЧЕНКО, Г.Н. ХАРУК, Т.С. ФЕДОРОВ

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В данной работе, опираясь на результаты рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов и метод непрерывного измерения электропроводности, установлены особенности формирования структуры и физико-механические свойства строительной керамики в зависимости от содержания в ней отходов обогащения цветных металлов, состоящих из карбоната кальция, двуводного гипса и ангидрита. Рассмотрено поведение каждого из отходов в процессе обжига. Определена возможность использования таких отходов и плавня для формирования структурных новообразований и повышения прочности строительной керамики.

К л ю ч е в ы е с л о в а: техногенные отходы, керамические материалы, обжиг, фазовый состав, свойства.

DOI 10.32683/0536-1052-2020-744-12-14-22

Одним из основных этапов в производстве строительных керамических материалов является процесс спекания, в результате которого полученные изделия приобретают необходимые физико-механические свойства. При этом важно не только формирование соответствующего фазового состава черепка, но и получение определенного соотношения между кристаллическими фазами и стеклофазой. С этой целью в состав шихт вводятся дополнительные компоненты и добавки, создающие необходимое количество жидкой фазы и способствующие образованию новых кристаллов. Кроме того, они приводят к снижению оптимальной температуры обжига изделий [1–4].

Наиболее актуальным в этом отношении является использование различных отходов промышленности в качестве компонентов и добавок к керамическим массам [5–8].

Известно, что присутствующий в составах керамических масс карбонат кальция после распада при обжиге способствует образованию жидкой фазы и формированию анортита, волластонита и других минералов, которые придают изделиям высокие прочностные свойства [9–11]. Поэтому изучение влияния техногенных отходов, в которых он присутствует, на формирование

© Бурученко А.Е., Харук Г.Н., Федоров Т.С., 2020

Таблица 1. Химический состав исходного сырья

Сырье	Массовое содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	П.п.п.
Отходы ОАО «Красцветмет»	3,18	1,92	2,80	4,16	39,6	–	–	17,4	30,94
Глина Компановского месторождения	67,4	19,6	3,08	1,82	1,94	1,08	0,36	–	4,72
Натрий-силикатное стекло	74,7	–	–	–	–	–	25,3	–	–

фазового состава, структуру и свойства керамики имеет определенный научный и практический интерес. Кроме того, утилизация таких отходов особенно важна с позиции охраны окружающей среды.

Цель данной работы – исследование отходов обогащения цветных металлов ОАО «Красцветмет» и определение возможности их использования в керамических массах для производства строительных материалов.

В исследованиях использовались тугоплавкая глина Компановского месторождения, отходы обогащения цветных металлов завода ОАО «Красцветмет» и натрий-силикатное стекло. На данном предприятии образующиеся в результате производственной деятельности отходы нейтрализуются известковым молоком. После фильтрования образуется осадок в виде шлама, состоящий в основном из карбоната кальция, двухводного гипса и сульфата кальция. Шлам представляет из себя пастообразную массу с влажностью 60–70 %, имеет высокую дисперсность, гомогенность и относительно постоянный состав. Химический состав исходного сырья представлен в табл. 1.

Основным минералом глины Компановского месторождения является каолинит. К примесям относятся кварц и полевоы шпат в виде ортоклаза и альбита.

Рентгеноструктурные исследования высушенных отходов ОАО «Красцветмет» показали наличие следующих минералов: карбонат кальция (CaCO₃, $d = 3,03; 2,49; 2,28; 2,09; 1,87$), двухводный гипс (CaSO₄ · 2H₂O, $d = 4,91; 4,23; 2,68$) и ангидрит (CaSO₄, $d = 3,49; 2,85; 2,32; 1,99; 1,82; 1,74$) (рис. 1).

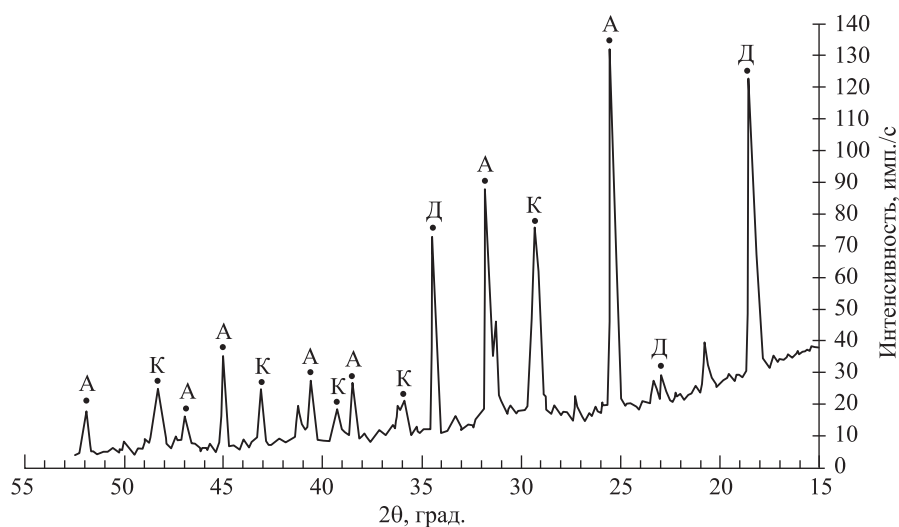


Рис. 1. Рентгенограмма отходов ОАО «Красцветмет»
А – ангидрит, К – карбонат кальция, Д – двухводный гипс

Для изучения физико-химических процессов, проходящих в сырье и керамических массах при обжиге, использовался дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгеноструктурный анализ и метод непрерывного измерения электропроводности σ или удельного сопротивления ρ ($\rho = 1/\sigma$) [12]. Полуколичественное содержание минералов определялось по изменению линий их интенсивностей на рентгенограммах.

При исследовании поведения минералов в процессе обжига установлено, что в интервале 60–220 °С в отходах идет дегидратация двухводного гипса, обуславливающая его переход в ангидрит. Это фиксируется эндотермическим эффектом на кривой ДТА, потерей веса на термогравиметрической кривой и ростом удельного сопротивления образца.

При нагревании свыше 500 °С происходит разупорядочение структуры ангидрита и его полиморфное превращение. Это предопределяет снижение линий интенсивности ангидрита на рентгенограмме (рис. 2, кривая 1) и появление линий интенсивности оксида кальция (рис. 2, кривая 2). Происходящие процессы обуславливают образование свободных ионов Ca^{++} , которые обеспечивают рост электропроводности образца (рис. 2, кривая 4). Ионы являются основными носителями электрического тока в керамике.

Распад присутствующего в отходах карбоната кальция происходит в интервале от 800 до 1000 °С (рис. 2, кривая 3), что приводит к увеличению количественного содержания СаО в керамической массе.

Процессы, происходящие в образцах при обжиге в пределах 900–1050 °С, являются особенными. В этом интервале температур отмечается увеличение линий интенсивности ангидрита и незначительный рост удельного сопротивления образца. По всей вероятности, это происходит за счет упорядочения кристаллической решетки ангидрита и незначительного увеличения его количественного содержания, что предопределяется снижением в керамической массе оксида кальция. При дальнейшем повышении температуры об-

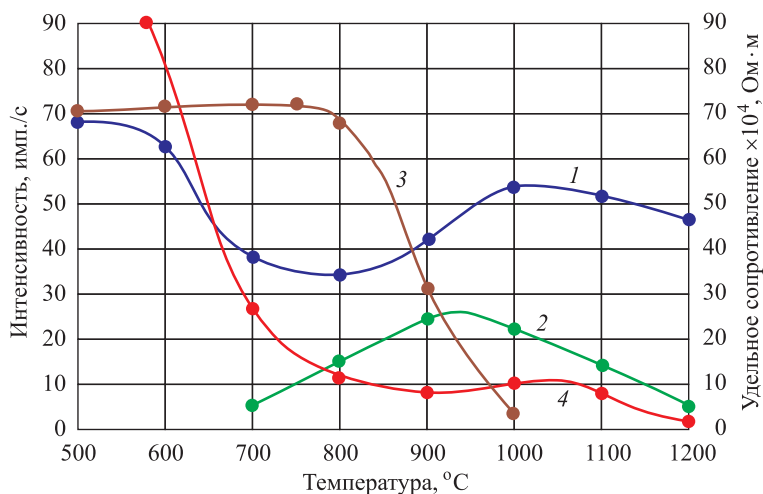


Рис. 2. Изменение линий интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов и удельного сопротивления образца из отходов ОАО «Красцветмет» в зависимости от температуры обжига
1 – ангидрит; 2 – оксид кальция; 3 – карбонат кальция; 4 – удельное сопротивление

жига с 1050 до 1200 °С на рентгенограммах отмечается медленное снижение линий интенсивности ангидрита и оксида кальция, что приводит к повышению электропроводности образца. Однако прочность на сжатие у образцов практически не изменяется. Отсюда можно сделать вывод, что заметного спекания при этом не происходит.

Для изучения влияния техногенных отходов на формирование фазового состава и структуры, а также свойств получаемых изделий в керамическую массу на основе тугоплавкой глины добавляли отходы ОАО «Красцветмет» в количестве от 10 до 20 %. В качестве плавня использовалось натрий-силикатное стекло. Рассматривались следующие составы:

- 1 – глина 90 % + отходы 10 %,
- 2 – глина 85 % + отходы 15 %,
- 3 – глина 80 % + отходы 20 %,
- 4 – глина 80 % + отходы 15 % + натрий-силикатное стекло 5 %.

Предварительно глину и отходы высушивали. Глину после сушки размалывали до остатка на сите 0,05 мм не более 5 % и смешивали с добавками в нужной пропорции. Из керамической массы, доведенной до влажности 10–12 %, формовали образцы при давлении 20 МПа. После сушки их обжигали при 800–1000 °С с интервалом 50 °С и выдержкой при конечной температуре 20 мин. У обожженных образцов рассчитывали водопоглощение, прочность на сжатие и производили рентгенофазовый анализ для определения физико-химических процессов, происходящих с минералами состава при обжиге. Кроме того, проводилось непрерывное измерение изменения удельного сопротивления образцов при нагревании в интервале 20–1200 °С. Полученные результаты для водопоглощения и прочности при сжатии образцов составов 1, 2, 3 после обжига приведены в табл. 2.

Результаты непосредственного измерения электропроводности образцов, определения полуколичественного содержания каждого минерала, присутствующего в керамической массе, данные по образованию новых минералов и их росту в процессе обжига представлены на рис. 3 и 4.

Как видно из полученных данных, основные физико-химические процессы в керамических массах начинаются с 800 °С, когда завершаются поли-

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов

t, °С	Водопоглощение, %			Прочность на сжатие, МПа		
	состав			состав		
	1	2	3	1	2	3
800	17,0	19,2	21,1	18,2	17,0	14,5
850	16,1	19,0	20,5	18,8	17,0	16,5
900	15,4	18,5	20,0	20,1	18,0	17,0
950	15,4	18,0	19,6	21,0	18,0	17,0
1000	15,3	17,8	19,4	21,0	18,1	16,5
1050	15,2	17,8	19,3	20,5	19,5	16,5
1100	15,0	17,4	18,0	21,2	20,5	18,0
1150	11,0	12,2	5,6	25,4	24,0	21,3

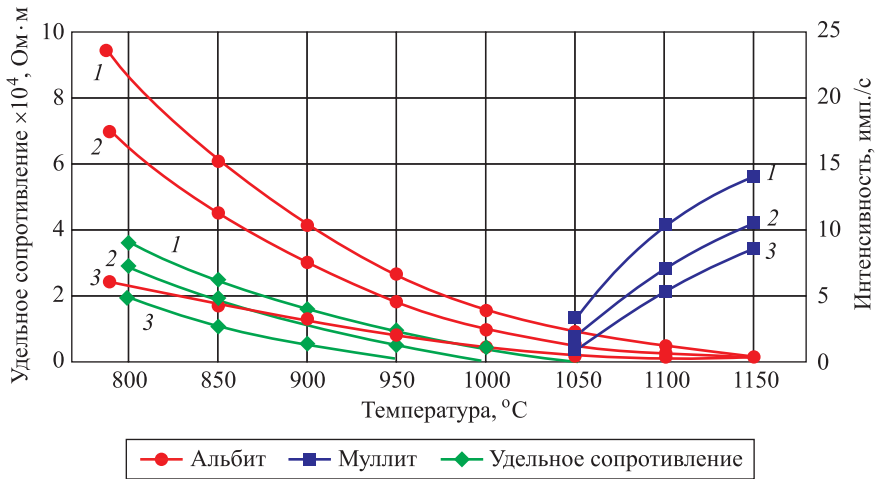


Рис. 3. Изменение линий интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов альбита, муллита и удельного сопротивления образцов для составов 1, 2, 3 в зависимости от температуры обжига

морфные превращения ангидрита. При этой температуре начинается распад карбоната кальция и появляется жидкая фаза за счет плавления альбита (см. рис. 3). Это обуславливает образование новых кристаллов в виде анортита и волластонита.

Рост кристаллов анортита наблюдается при нагревании до 1100 °C у образцов с содержанием 10 % отходов и до 1000 °C у образцов с содержанием 20 % отходов. По мере завершения роста кристаллов анортита его количественное содержание у всех трех составов практически одинаково (рис. 4). Образованного волластонита значительно меньше, чем анортита. Следует отметить, что с увеличением содержания отходов «Красцветмета» в составах керамических масс количество волластонита возрастает.

Кроме того, на рентгенограммах, снятых с образцов, обожженных при 1050 °C, фиксируется появление линий интенсивности муллита, что отража-

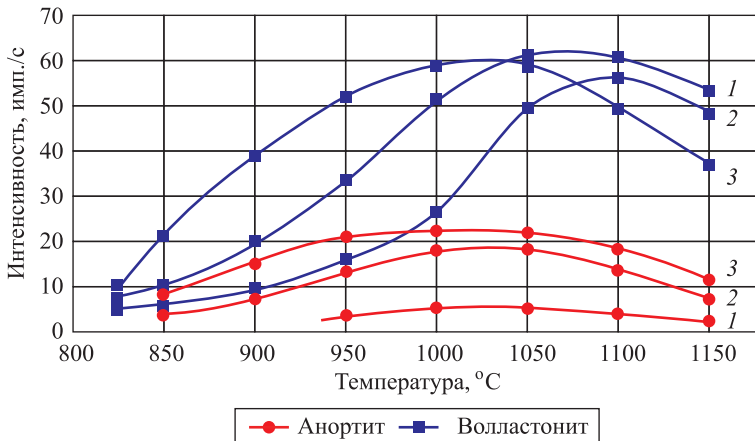


Рис. 4. Изменение линий интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов анортита и волластонита для составов 1, 2, 3 от температуры обжига

ет зарождение кристаллов данного минерала. С повышением температуры его количество растет (см. рис. 3). Рост новообразований приводит к снижению скорости изменения электропроводности образцов при повышении температуры обжига.

В результате происходящих в интервале 800–1100 °С физико-химических процессов наблюдается снижение водопоглощения и увеличение прочности образцов (табл. 2).

Следует отметить, что несмотря на образование новых кристаллических фаз и упрочнение структуры ангидрита, значительного роста прочностных свойств у образцов не наблюдается. Это можно объяснить тем, что образуется недостаточное количество жидкой фазы и происходит в основном твердофазное спекание. Оно продолжается при обжиге с повышением температуры от 1100 до 1200 °С. В этом интервале температур спекание сопровождается медленным растворением кварца и разрушением кристаллических решеток ангидрита, анортита и волластонита. Это фиксируется снижением линий интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов данных минералов.

С целью оценки влияния жидкой фазы на обеспечение прочностных свойств изделий в состав масс вводили в качестве плавня 5 % натрий-силикатного стекла. Сравнение результатов по фазовому составу и прочностным свойствам образцов, обожженных при 1050 °С, с подобными результатами образцов из состава 3 (без плавня) показали, что прочность возросла в полтора раза. Фазовый состав сформирован также анортитом, волластонитом, муллитом, ангидритом и нерастворившимся кварцем (рис. 5).

Выводы. 1. Техногенные отходы обогащения цветных металлов в составах керамических масс обеспечивают при обжиге формирование кристаллической фазы, состоящей из анортита, волластонита, ангидрита и муллита, которые придают изделиям прочностные свойства.

2. Для получения высокой прочности целесообразно введение плавня в состав керамических масс. Он создает необходимое количество жидкой фазы, способствующей интенсификации процесса спекания, и обеспечивает в керамическом черепке оптимальное соотношение между стеклофазой и кристаллической фазой.

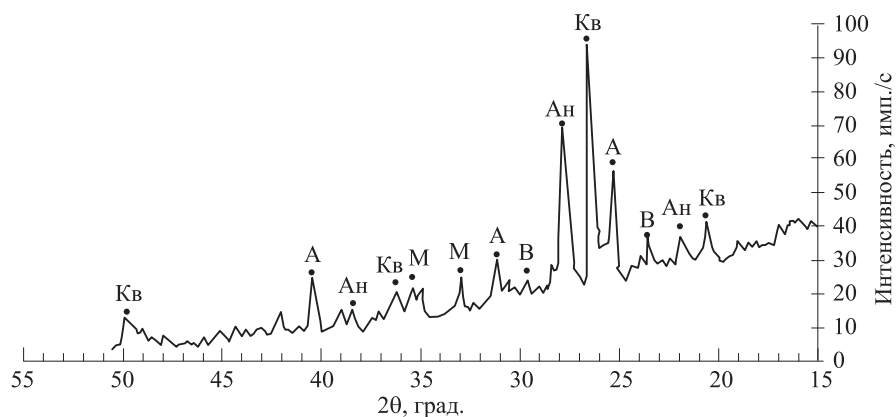


Рис. 5. Рентгенограмма образца состава 4, обожженного при 1050 °С

А – ангидрит, В – волластонит, АН – анортит, К – кварц, М – муллит

3. Использование техногенных отходов обогащения цветных металлов в составах керамических масс оправдано и способствует расширению сырьевой базы строительной отрасли.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Столбоушкин А.Ю., Фомина О.А.* Исследование и прогнозирование твердофазных реакций при обжиге керамических матричных композитов // Изв. вузов. Строительство. 2016. № 7. С. 23–35.
2. *Яценко Н.Д., Яценко Е.А., Закарлюка С.Г.* Фазовый состав и свойства строительной керамики в зависимости от содержания карбоната кальция и оксидов железа // Стекло и керамика. 2016. № 9. С. 7–10.
3. *Верещагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И., Погребенков В.М., Борило Л.П.* Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. 359 с.
4. *Шахов С.А., Николаев Н.Ю.* Особенности формирования фазового состава и структуры керамики из зологлиняной шихты, модифицированной золом силикатного состава // Изв. вузов. Строительство. 2019. № 8. С. 19–27.
5. *Худякова Л.И., Войлошиников О.В., Котова И.Ю.* Строительная керамика из отходов горного производства // Стекло и керамика. 2018. № 7. С. 19–23.
6. *Орешкин Д.В.* Экологические проблемы комплексного освоения недр при масштабной утилизации техногенных минеральных ресурсов и отходов в производстве строительных материалов // Строит. материалы. 2017. № 8. С. 55–61.
7. *Mumrin V., Alekseev K., Fortini O.M., Catai R.E., Nagalli A., Rissardi J.L., Molinetti A., Pedroso D.E., Izzo R.L.S.* Water cleaning sludge as principal component of composites to enhance mechanical properties of ecologically clean red ceramics // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 145. P. 367–373.
8. *Cota T.G., Reis E.L., Lima R.M.F., Cipriano R.A.S.* Incorporation of waste from ferromanganese alloy manufacture and soapstone powder in red ceramic production // Applied Clay Science. 2018. Vol. 161. P. 274–281.
9. *Курбантаев М.Е., Верещагин В.И., Есимов Б.О., Адырбаева Е.А.* Электротехнический фарфор с использованием природного тонкодисперсного кремнеземсодержащего сырья и волластонитов // Стекло и керамика. 2019. № 12. С. 37–43.
10. *Бурученко А.Е., Харук Г.Н., Мушаранова С.И., Дорошенко А.А.* Влияние карбоната кальция на формирование структуры керамики на основе легкоплавких глиен при обжиге // Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении: междунар. сб. науч. тр. Новосибирск: НГАУ, 2017. С. 127–132.
11. *Столбоушкин А.Ю.* Влияние добавок волластонита на формирование структуры стеновых керамических материалов из техногенного и природного сырья // Строит. материалы. 2014. № 8. С. 42–45.
12. *Бурученко А.Е., Верещагин В.И., Мушаранова С.И.* Исследование физико-химических процессов методом измерения электропроводности в керамических массах при обжиге // Строит. материалы. 2017. № 9. С. 26–29.

Бурученко Александр Егорович, д-р техн. наук, проф.;

E-mail: buruchenko.ae@mail.ru

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Харук Галина Николаевна, канд. физ.-мат. наук, доц.; E-mail: galinaharuk@gmail.com

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Федоров Тимофей Сергеевич, студ.; E-mail: timofei-mailZ@mail.ru

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Получено 17.11.2020

Buruchenko Aleksandr Egorovich, DSc, Professor; E-mail: buruchenko.ae@mail.ru
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Kharuk Galina Nikolaevna, PhD, Ass. Professor; E-mail: galinaharuk@gmail.com
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Fedorov Timofey Sergeevich, Student; E-mail: timofei-mailZ@mail.ru
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF BUILDING CERAMICS WITH THE USE OF NON-FERROUS METAL ENRICHMENT WASTE

The use of secondary raw materials and man-made waste in the production of building materials and ceramic products is becoming increasingly popular in modern conditions. In this paper, based on the results of X-ray diffraction and differential thermal analysis and method of continuous measuring the electrical conductivity, the features of structure formation and physical and mechanical properties of construction ceramics depending on the content of non-ferrous metal enrichment waste consisting of calcium carbonate, dihydrous gypsum and anhydrite. The behavior of each of the waste minerals in the firing process is considered. The possibility of using such waste and flux for the formation of new crystalline phases and improving the strength properties of building ceramics is determined.

Key words: man-made waste, ceramic materials, firing, phase structure, properties.

REFERENCES

1. *Stolboushkin A.Yu., Fomina O.A.* Issledovaniye i prognozirovaniye tverdogaznykh reaktsiy pri obzhige keramicheskikh matrichnykh kompozitov [Investigation and forecasting of solid-phase reactions during firing of ceramic matrix composites]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2016. No. 7. Pp. 23–35. (in Russian)
2. *Yatsenko N.D., Yatsenko E.A., Zakarlyuka S.G.* Fazovyy sostav i svoystva stroitel'noy keramiki v zavisimosti ot soderzhaniya karbonata kal'tsiya i oksidov zheleza [Phase structure and properties of construction ceramics depending on maintenance of carbonate of calcium and oxide of iron]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2016. No. 9. Pp. 7–10. (in Russian)
3. *Vereshchagin V.I., Kozik V.V., Syryamkin V.I., Pogrebenkov V.M., Borilo L.P.* Polifunktsional'nyye neorganicheskiye materialy na osnove prirodnykh i iskusstvennykh soedineniy [Polyfunctional inorganic materials based on natural and artificial compounds]. Tomsk, Publishing house of Tomsk University, 2002. 359 p. (in Russian)
4. *Shakhov S.A., Nikolaev N.Yu.* Osobennosti formirovaniya fazovogo sostava i struktury keramiki iz zologlinyanoj shikhty, modifitsirovannoy zolem silikatnogo sostava [Phase composition and structure formation features of sewage sludge ash ceramics modified by silicate hydrosol]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2019. No. 8. Pp. 19–27. (in Russian)
5. *Khudyakova L.I., Voyloshnikov O.V., Kotova I.Yu.* Stroitel'naya keramika iz otkhodov gornogo proizvodstva [Construction ceramics from mining waste]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2018. No. 7. Pp. 19–23. (in Russian)
6. *Oreshkin D.V.* Ekologicheskkiye problemy kompleksnogo osvoeniya nedr pri mashtabnoy utilizatsii tekhnogennykh mineral'nykh resursov i otkhodov v proizvodstve stroitel'nykh materialov [Environmental problems of comprehensive exploitation of mineral re-sources when large-scale utilization of man-made mineral resources and waste in the production of building materials]. *Stroitel'nyye materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 8. Pp. 55–61. (in Russian)

7. Mymrin V., Alekseev K., Fortini O.M., Catai R.E., Nagalli A., Rissardi J.L., Molinetti A., Pedroso D.E., Izzo R.L.S. Water cleaning sludge as principal component of composites to enhance mechanical properties of ecologically clean red ceramics. *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 145. Pp. 367–373.
8. Cota T.G., Reis E.L., Lima R.M.F., Cipriano R.A.S. Incorporation of waste from ferromanganese alloy manufacture and soapstone powder in red ceramic production. *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 161. Pp. 274–281.
9. Kurbantaev M.E., Vereshchagin V.I., Esimov B.O., Adyrbaeva E.A. Elektrotekhnicheskiiy farfor s ispol'zovaniyem prirodnogo tonkodispersnogo kremnezemsoderzhashchego syr'ya i wollastonitov [Electrical porcelain using natural finely dispersed silica-containing raw materials and wollastonites]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2019. No. 12. Pp. 37–43. (in Russian)
10. Buruchenko A.E., Kharuk G.N., Musharapova S.I., Doroshenko A.A. Vliyaniye karbonata kal'tsiya na formirovaniye struktury keramiki na osnove legkoplavkikh glin pri obzhige [The influence of calcium carbonate on the formation of the structure of ceramics based on low-melting clays during roasting]. *Effektivnyye retseptury i tekhnologii v stroitel'nom materialovedenii: mezhdunarodnyy sbornik nauchnykh trudov* [Effective formulations and technologies in building materials science: international collection of scientific papers]. Novosibirsk, 2017. Pp. 127–132. (in Russian)
11. Stolboushkin A.Yu. Vliyaniye dobavok wollastonita na formirovaniye struktury stenovykh keramicheskikh materialov iz tekhnogennoy i prirodnogo syr'ya [Influence of the Wollastonite Additive on the Structure of Wall Ceramic Materials from Technogenic and Natural Resources]. *Stroitel'nyye materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 8. Pp. 42–45. (in Russian)
12. Buruchenko A.E., Vereshchagin V.I., Musharapova S.I. Issledovaniye fiziko-khimicheskikh protsessov metodom izmereniya elektroprovodnosti v keramicheskikh massakh pri obzhige [Research in physical-chemical processes by method of measuring electric conductivity in ceramic masses when firing]. *Stroitel'nyye materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 9. Pp. 26–29. (in Russian)