

Заключение

Минеральные микронаполнители, вводимые в состав композиционных строительных материалов, способствуют упрочнению структуры продуктов гидратационного твердения неорганических вяжущих веществ (портландцемента, магнезиальных вяжущих).

Введение волластонита, диопсида и других минеральных микронаполнителей в состав композиционных строительных материалов приводит к повышению их прочности. Это может быть обусловлено их микроармированием минеральными добавками, а также воздействием добавок на процесс гидратационного твердения минеральных вяжущих веществ.

При введении в состав композиционных строительных материалов минеральных микронаполнителей наблюдаются четко выраженные максимальные значения прочности, соответствующие оптимальному количеству добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сказлич М. Самоуплотняющийся бетон с различным содержанием золы-уноса и известняковой муки // *Concrete Plant International*. Международное бетонное производство. – 2011. – № 6. – С. 42–45.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1 / пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 588 с.
3. Кингери У. Д. Введение в керамику / пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1967. – 499 с.
4. Верещагин В. И., Смирнская В. Н., Эрдман С. В. Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие // *Стекло и керамика*. – 1997. – № 1. – С. 33–37.

REFERENCES

1. Skazlich M. Self-compacting concrete with different content of fly ash and limestone powder. *Concrete Plant International*. *Mezhdunarodnoe betonnoe proizvodstvo*, 2011, no. 6, pp. 42–45 (in Russian).
2. West A. *Khimiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya* [Solid state chemistry. Theory and applications]. P. 1. Moscow: Mir, 1988, 588 p (in Russian).
3. Kingeri U. D. *Vvedenie v keramiku* [Introduction to ceramics]. Moscow: Stroyizdat, 1967, 499 p (in Russian).
4. Vereshchagin V. I., Smirenskaya V. N., Erdman S. V. Waterproof mixed magnesia binders. *Steklo i keramika*, 1997, no. 1, pp. 33–37 (in Russian).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОБЖИГА УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ

**В. Д. Котляр, А. В. Устинов, Ю. В. Терехина, А. В. Котляр,
Ростовский государственный строительный университет**

Ключевые слова: отходы углеобогащения, угольные шламы, обжиг, температура, стеновая керамика, процессы, минералы, прочность

Key words: waste coal, coal slurries, burning, temperature, wall ceramics, processes, minerals, strength

Постоянный рост цен на энергоносители ставит перед промышленностью стеновых керамических материалов актуальнейшую задачу снижения топливно-энергетических затрат. Прежде всего это касается уменьшения расхода природного газа на обжиг изделий. Реализуемый газовым монополистом «Газпром» с одобрения государства принцип равнодоходности, в соответствии с которым компания должна получать одну и ту же прибыль за продажу газа внутри страны и за ее пределами, предусматривает повышение его стоимости в ближайшие годы в 3–4 раза. Принимая во внимание масштабы потребления газа и общий технологический уровень промышленности стеновых керамических материалов, можно предположить, что подавляющее большинство предприятий не переживет роста цен на газ, и последствия для отрасли будут весьма плачевными. Подобная ситуация имела место несколько лет назад на Украине, и до сих пор отрасль не восстановилась. В большинстве стран с учетом высокой стоимости газа он рассматривается только как дополнительный источник тепловой энергии при обжиге рядовых и крупноразмерных изделий стеновой керамики, которые составляют основную часть выпускаемой продукции.

Снижение затрат особенно актуально при производстве крупноформатных поризованных керамических блоков, которые обладают несомненными преимуществами перед другими стеновыми изделиями. По данным РБК, в России производство поризованной стеновой керамики пока еще только налаживается. Доля поризованной керамики в структуре производства стеновых керамических материалов не превышает 10%. Существенный сдерживающий фактор резкого увеличения спроса на крупноформатные стеновые керамические изделия – их высокая стоимость. В ценовом сегменте им приходится конкурировать с изделиями из ячеистых бетонов. Тем не менее в странах Западной Европы доля крупноформатных поризованных керамических блоков в общем объеме выпуска стеновых материалов для жилищного строительства достигает 60–80%.

Обеспечить существенное уменьшение затрат на обжиг, а следовательно, и снижение себестоимости изделий стеновой керамики можно при использовании флотационных отходов углеобогащения – угольных шламов. В процессе обогащения угля образуются многотоннажные отходы – обводненные тонкозернистые шламы, в твердой части которых содержится значительное количество угля. На обогатительных фабриках угольный шлам, находящийся в шламовых водах, отделяют в пирамидальных отстойниках и сгустительных воронках, слив которых применяют в качестве отстойной воды, возвращаемой в цикл обогащения, а сгущенный продукт обезвоживают на грохотах и осадительных центрифугах. В последние годы шламообразование резко возросло, в том числе из-за повышения зольности добываемых углей, увеличения содержания мелочи и т. д., и механизированных отстойников уже недостаточно. Для дополнительного улавливания шламов сооружают земляные отстойники – шламонакопители, которые не только занимают большие территории вокруг обогатительных фабрик, выводя из хозяйственного оборота земли, но и загрязняют окружающую среду [1, 2]. В настоящее время только в Ростовской области накоплены десятки миллионов тонн отходов углеобогащения, которые могут стать комбинированным топливосодержащим и порообразующим компонентом сырьевых смесей для кирпичных заводов Южного, Центрального и Приволжского федеральных округов. Их использование даст возможность многократно снизить расход газа на обжиг и уменьшить плотность изделий до 6–8%.

Однако практическое решение проблемы утилизации отходов углеобогащения осложняется ввиду их огромного количества и относительно небольшого объема потребления в качестве сырья для производства строительной керамики, что в немалой степени обусловлено их недостаточной технологической изученностью. Специалистами Ростовского государственного строительного университета совместно с работниками углеобоганительных предприятий и кирпичных заводов проводятся работы по вовлечению в промышленное производство отходов углеобогащения, среди которых наиболее значимыми следует признать флотационные отходы – угольные шламы.



Рис. 1. Микрофотография угольного шлама

В обезвоженном виде угольные шламы представляют собой темно-серый или черный порошок фракционного состава 0–1 мм при содержании фракций менее 0,5 мм в среднем 60–80% (рис. 1). По химическому составу в качественном отношении угольные шламы близки к глинистым породам. Однако количественные показатели содержания основных оксидов могут изменяться за счет колебаний содержания угольной составляющей, представленной в основном антрацитом (см. таблицу). Содержание антрацита однородного фракционного состава колеблется от 20 до 50%.

Преобладающими компонентами отходов углеобогащения Юга России, помимо угольной составляющей, являются аргиллиты и глинистые сланцы. В качестве примесей присутствуют зерна песчаников, кварца, полевых шпатов. В небольшом количестве могут встречаться тонкодисперсные частицы кальцита. Глинистое вещество в отходах, как правило, имеет полиминеральный состав с преобладанием гидрослюд и каолинита. На рис. 2 представлена рентгенограмма типичного для Восточного Донбасса угольного шлама ЗАО «Обогатительная фабрика «Обуховская» (Ростовская обл.).

Усредненный химический состав угольных шламов Ростовской области

Угольные шламы	Содержание, мас. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	п.п.п.
Без учета содержания угольной составляющей	54,2–60,6	17,7–21,9	5,6–8,2	1,2–4,0	0,9–2,0	1,2–2,8	3,2–4,4	1,0–2,0	0,1–0,3	0,3–0,8	0,1–0,3	2,0–4,0
С учетом содержания угольной составляющей при зольности около 50%	29,38	10,71	3,49	1,11	0,80	1,01	1,94	0,55	0,10	0,32	0,12	49,98

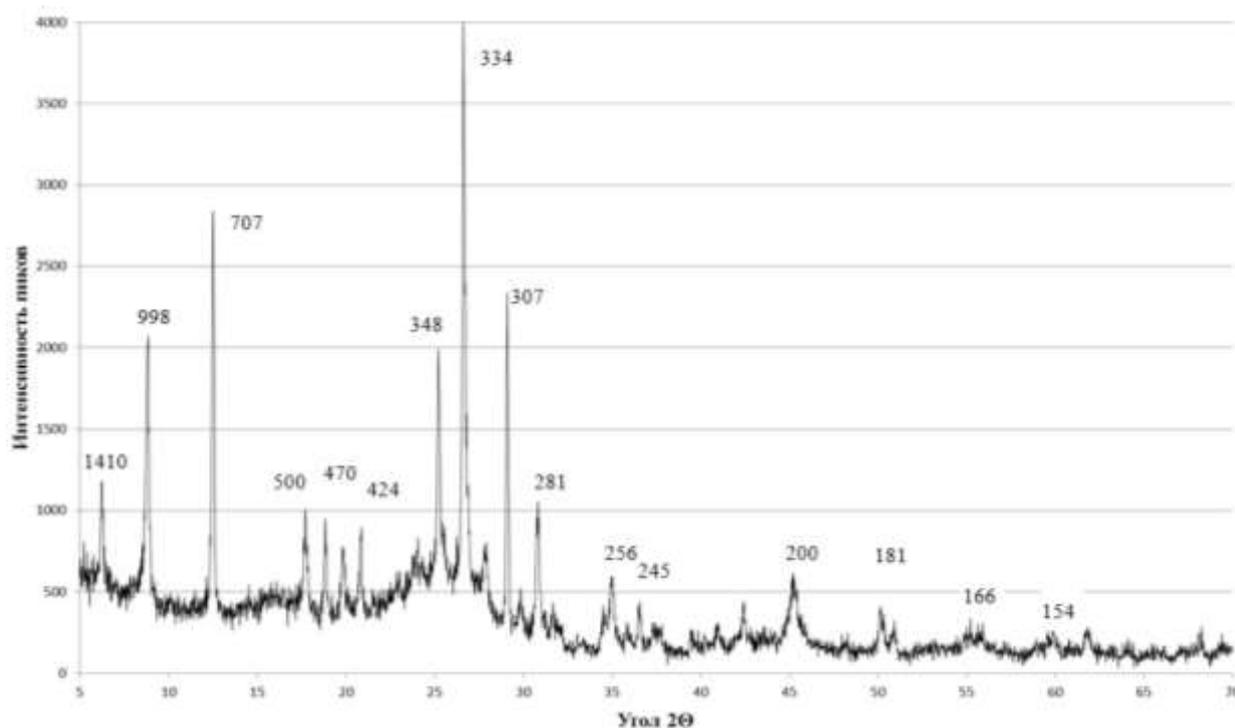


Рис. 2. Рентгенограмма угольного шлама обогатительной фабрики «Обуховская»

Четкие пики 998, 500, 256 пм свидетельствуют о присутствии гидрослюд типа иллита. По характерным пикам диагностируются каолинит (710, 355, 233 пм), а также минералы из группы хлорита типа шамозита, тюрингита и др. (1400, 710, 469, 353, 348, 200 пм). Обнаруживается минерал из группы амфиболов – пренит (348, 281 пм). Пики 307, 460 пм и другие указывают на присутствие минерала из группы слоистых силикатов – пирофиллита. Его химический состав (в мас. %): Al₂O₃ 28,3, SiO₂ 66,7, H₂O 5,0 почти всегда идеально соответствует формуле (Al₂O₃·4SiO₂·H₂O). В кристаллической структуре пирофиллита выделяются трехслойные пакки, состоящие из двух слоев SiO₄-тетраэдров, связанных между собой слоем октаэдров [Al(O, OH)₆]. При выветривании пирофиллит переходит в каолин. Небольшой пик 318–320 пм позволяет сделать вывод о присутствии полевых шпатов. Кварц четко диагностируется по пику высокой интенсивности 334 пм и другим второстепенным пикам (1,813, 4,24, 2,45, 2,28 пм). Присутствие монтмориллонита в отходах углеобогащения вызывает сомнение, хотя некоторые исследователи подтверждают его наличие. Угольная составляющая отмечена широким гало в области углов 10–30° 2θ.

Поскольку массовая доля K₂O в слюдах и гидрослюдах составляет около 10%, можно с большой долей вероятности предположить, что содержание данных минералов в угольных

шламах обогатительной фабрики «Обуховская» составляет около 20%. Величина кремниевого модуля (Al_2O_3/SiO_2), равная 0,36, свидетельствует о наличии в угольных шламах гидрослюдисто-каолининовой ассоциации глинистых минералов с учетом присутствия хлоритов, пирофиллита и других минералов. Кремниевый модуль для глин изменяется от 0,27 до 0,37, причем наименьший он у монтмориллонита, а наибольший – у каолинита. По этому показателю можно приблизительно определить количество глинистых минералов.

Для обеспечения максимальной эффективности использования угольных шламов при производстве стеновой керамики необходимо иметь представление о процессах, происходящих при обжиге данных материалов. Это позволит прогнозировать количество вводимых шламов, подбирать режимы обжига, минимизировать расход газообразного топлива и т. д. В качестве примера нами рассмотрены особенности процесса обжига угольных шламов обогатительной фабрики «Обуховская».

Судя по термограмме пробы угольного шлама (рис. 3), большое количество угольной составляющей нивелирует эффекты, связанные с присутствием глинистых минералов. Выделяется значительный экзоэффект, обусловленный окислением антрацита, пик которого отмечается при температуре его воспламенения 600–660 °С; потеря массы при этом весьма существенна. До этого начиная с температуры 250 °С наблюдается небольшая потеря массы, вызванная окислением рассеянной органики, а начиная с температуры 500 °С – и выделением влаги из кристаллической решетки глинистых минералов. Однако эндоэффект, связанный с потерей влаги глинистыми минералами, перекрывается большим экзоэффектом воспламенения антрацита. На это указывает небольшая ступенька в районе 500 °С на кривой ДТА.

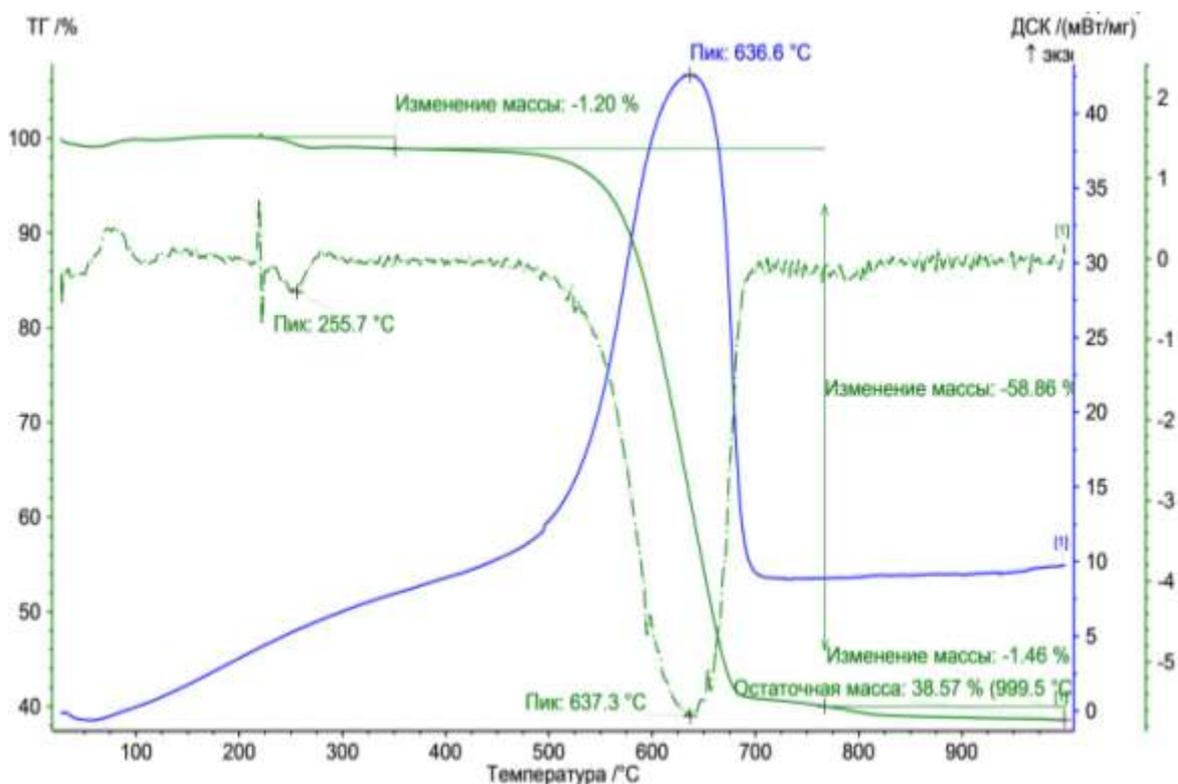


Рис. 3. Термограмма угольного шлама обогатительной фабрики «Обуховская»

Термограммы выделенной минеральной составляющей угольных шламов характеризуются удалением влаги при температуре 120–160 °С, плавным экзоэффектом, вызванным окислением оставшихся органических веществ, эндоэффектом при температуре 570–575 °С, связанным с полиморфными преобразованиями кварца, а также эндоэффектами, обусловленными потерей кристаллической воды таких минералов, как каолинит, иллит, пирофиллит, слюда, хлорит. Небольшие экзоэффекты при температуре 960–1000 °С объясняются присутствием каолинита и пирофиллита. Эти минералы теряют кристаллогидраты в интервале температур 550–800 °С, а образующийся впоследствии метакаолин, представляющий собой тес-

ную ассоциацию кремнезема и глинозема, переходит из кристаллической структуры в аморфное состояние при температуре 980–1000 °С (экзоэффект аморфизации). Данные выводы согласуются с результатами, полученными другими исследователями [3–5].

Изменения, происходящие при обжиге угольных шламов, изучали также методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA при следующих условиях съемки: интервал 5–70°, скорость 5 град/мин, напряжение 40 кВ, ток 40 мА. Рентгенограммы угольных шламов обогатительной фабрики «Обуховская», обожженных при различной температуре, приведены на рис. 4–6. При температуре обжига 900 °С общая интенсивность дифракционных максимумов уменьшается, что дает основание сделать вывод об общей аморфизации кристаллических фаз. Частично сохраняют свою кристаллическую решетку слюды, гидрослюды (999, 502 пм) и амфиболы (348, 281 пм). Существенное снижение интенсивности пиков кварца объясняется уменьшением его количества вследствие перехода в расплав и аморфизации зерен. Это обусловлено относительно большим содержанием щелочей и железа. Пик 251 пм указывает на появление гематита. Выгорание угольной составляющей подтверждается отсутствием широкого гало в области углов 10–30° 2 θ , которое наблюдалось на необожженных образцах.

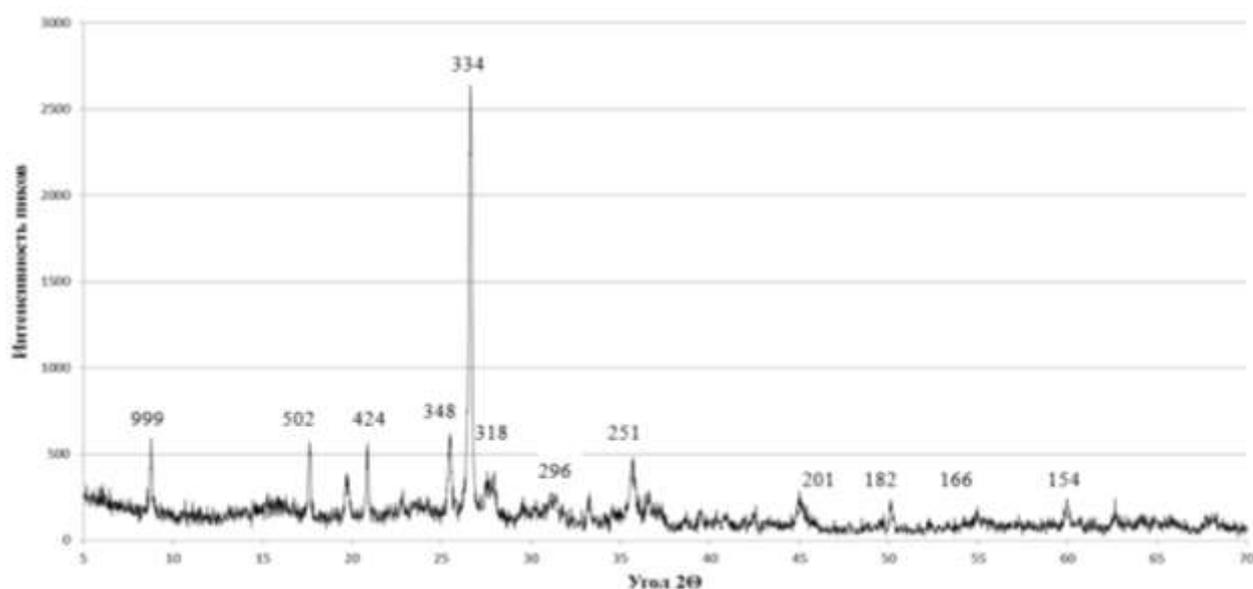


Рис. 4. Рентгенограмма угольного шлама обогатительной фабрики «Обуховская», обожженного при температуре 900 °С

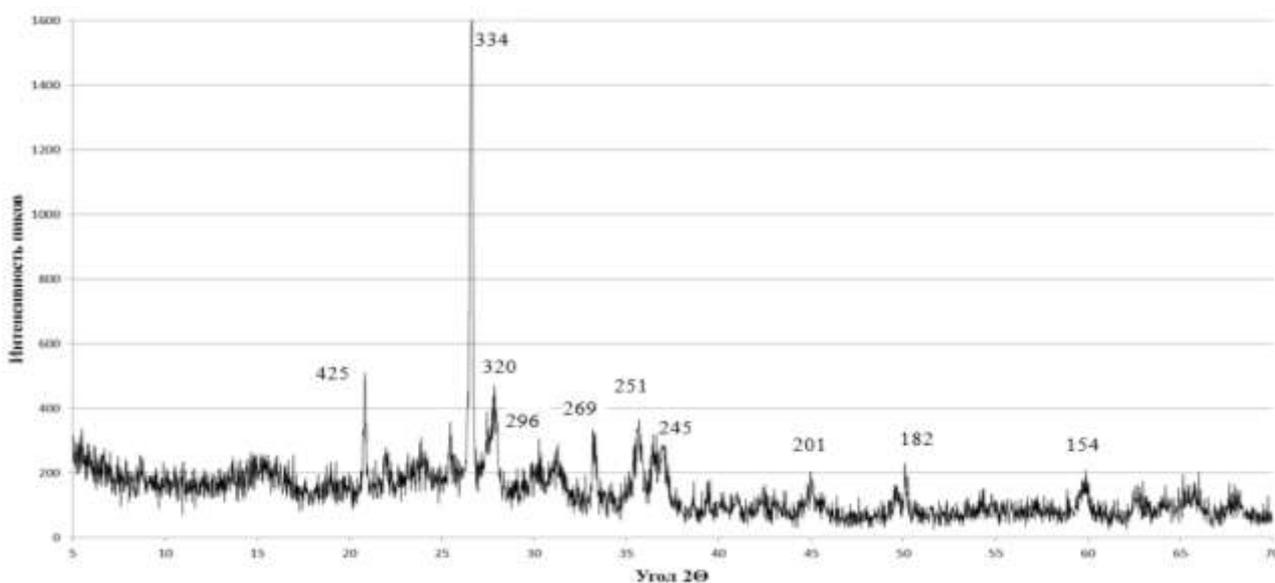


Рис. 5. Рентгенограмма угольного шлама обогатительной фабрики «Обуховская», обожженного при температуре 1000 °С

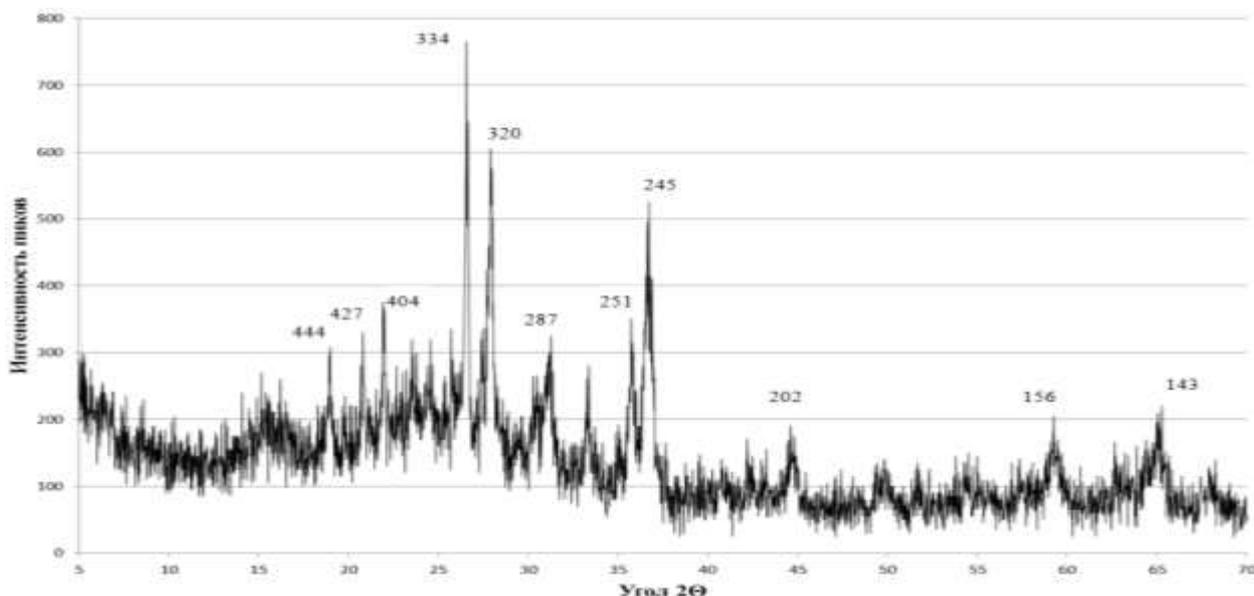


Рис. 6. Рентгенограмма угольного шлама обогатительной фабрики «Обуховская», обожженного при температуре 1100 °С

При температуре обжига 1000 °С пики, характерные для слюд, отсутствуют. Снижается интенсивность пиков кварца. Появляются более четкие пики, типичные для гематита (269, 182 пм) и полевых шпатов (318–320 пм). Наблюдаются нечеткие пики, свойственные алюмосиликатам (дистен, силлиманит – 296, 250 пм) и шпинелям. Можно констатировать, что основной является аморфная фаза.

С увеличением температуры обжига до 1100 °С интенсивность пиков кварца закономерно уменьшается по сравнению с их интенсивностью при температуре обжига 1000 °С. Более четкими становятся пики полевых шпатов. Сохраняют свою интенсивность пики гематита. Появляется пик, характерный для кристобалита (404 пм), однако степень его структурного совершенства невысока. Увеличивается пик 245 пм, что может быть связано с кристаллизацией фаялита ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). Отмечаются также пики 245, 285–287 пм, свойственные железистым разновидностям силикатов и алюмосиликатов кальция и магния (окерманит, геленит, мелилит).

Результаты изучения физико-химических процессов, происходящих при обжиге угольных шламов, подтверждаются и визуальными наблюдениями. При обжиге шламов в естественном виде при температуре 1100 °С наблюдаются признаки оплавления поверхности (рис. 7).



Рис. 7. Внешний вид угольных шламов, обожженных при температуре:
а – 900 °С; б – 1000 °С; в – 1100 °С

Полученные результаты подтверждаются также практическими данными: в сырьевых смесях, содержащих угольные шламы, более резкое увеличение прочности черепка наступает при температуре обжига 1000–1060 °С [6–8]. При этом обязательным условием должно быть полное выгорание углерода, для чего необходимы окислительная атмосфера в процессе обжига и хорошая вентиляция. Для примера на рис. 8 представлен график зависимо-

сти прочности керамического черепка на основе глинистой опоки Каменоломненского месторождения (Ростовская обл.) при содержании угольных шламов обогатительной фабрики «Обуховская» 15 мас. % от температуры обжига. Снижение прочности при температуре обжига 1110 °С обусловлено пережогом образцов.

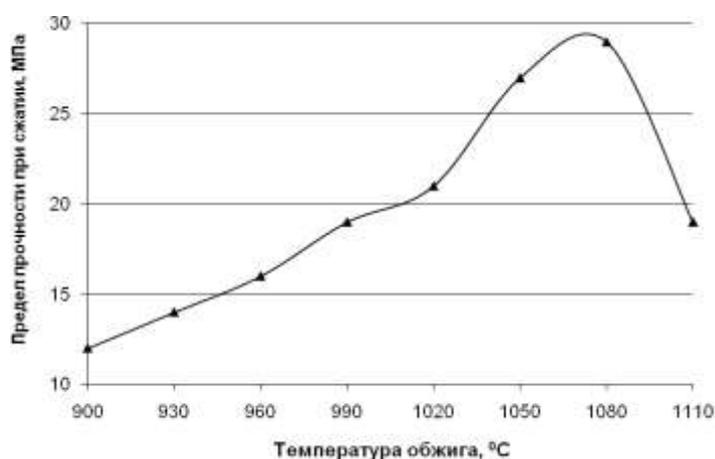


Рис. 8. Зависимость прочности керамического черепка от температуры обжига

Таким образом, в результате проведенных исследований подтверждена эффективность использования угольных шламов при производстве изделий стеновой керамики с целью снижения их плотности и сокращения расхода газа на обжиг. Знание процессов, происходящих при обжиге угольных шламов, позволяет оптимизировать режим обжига для достижения максимального энергосберегающего эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серегин А. И. Переработка угольных шламов в товарные продукты нетрадиционным физико-химическим воздействием: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. – 183 с.
2. Столбоушкин А. Ю., Стороженко Г. И. Отходы углеобогащения как сырьевая и энергетическая база заводов керамических стеновых материалов // Строительные материалы. – 2011. – № 4. – С. 43–46.
3. Шпирт М. Я., Клер В. Р., Перциков И. З. Неорганические компоненты твердых топлив. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
4. Коробецкий И. А., Шпирт М. Я. Генезис и свойства минеральных компонентов углей. – Новосибирск: Наука, 1988. – 227 с.
5. Грим Р. Э. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 512 с.
6. Керамические камни компрессионного формования на основе опок и отходов углеобогащения / В. Д. Котляр, А. В. Устинов, В. Ю. Ковалев [и др.] // Строительные материалы. – 2013. – № 4. – С. 44–48.
7. Устинов А. В., Скапенко Ю. А., Котляр А. В. Эффективные стеновые керамические изделия на основе опоквидных пород и шламов углеобогащения // Современная техника и технологии: сб. тр. XIX Международной науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2013. – Т. 2. – С. 172–173.
8. Котляр В. Д., Устинов А. В. Эффективная стеновая керамика на основе опок и отходов углеобогащения // Наукоедение: Интернет-журнал. – 2013. – № 3 (16) [Электронный ресурс]. – URL: <http://naukovedenie.ru>. – 31ТРГСУ313.

REFERENCES

1. Seregin A. I. *Pererabotka ugol'nykh shlamov v tovarnye produkty netraditsionnym fiziko-khimicheskim vozdeystviem* [Conversion of coal slurries into marketable products by unconventional physico-chemical exposure]. Cand. techn. sci. diss. Moscow, 2009, 183 p (in Russian).
2. Stolboushkin A. Yu., Storozhenko G. I. Waste coal as raw materials and energy base of plants ceramic wall materials. *Stroitel'nye materialy*, 2011, no. 4, pp. 43–46 (in Russian).
3. Shpirt M. Ya., Kler V. R., Pertsikov I. Z. *Neorganicheskie komponenty tverdykh topliv* [Inorganic components of solid fuels]. Moscow: Khimiya, 1990, 240 p (in Russian).

4. Korobetskiy I. A., Shpirt M. Ya. *Genesis i svoystva mineral'nykh komponentov ugley* [Genesis and properties of coal mineral components]. Novosibirsk: Nauka, 1988, 227 p (in Russian).
5. Grim R. E. *Mineralogiya i prakticheskoe ispol'zovanie glin* [Mineralogy and practical use of clays]. Moscow: Mir, 1967, 512 p (in Russian).
6. Kotlyar V. D., Ustinov A. V., Kovalev V. Yu., et al. Compression molding structural clay tile based on gaize and waste coal. *Stroitel'nye materialy*, 2013, no. 4, pp. 44–48 (in Russian).
7. Ustinov A. V., Skapenko Yu. A., Kotlyar A. V. Effective wall ceramics products based on gaize and coal slurries. *Sovremennye tekhnika i tekhnologii: sb. tr. XIX Mezhdunarodnoy nauch.-prakt. konf. studentov, aspirantov i molodykh uchenykh*. Tomsk: TPU, 2013, vol. 2, pp. 172–173 (in Russian).
8. Kotlyar V. D., Ustinov A. V. Effective wall ceramics based on gaize and waste coal. *Naukovedenie: Internet-zhurnal*, 2013, no. 3 (16) [Electronic resource]. URL: <http://naukovedenie.ru>. 31TRGSU313 (in Russian).

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Г. Н. Пшеничный, Ю. Ю. Галкин, Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

Ключевые слова: гидратация цемента, стадийность процесса, микробетон, ползучесть, остаточные поверхностно-активные зоны

Key words: cement hydration, the staging process, microconcrete, creep, residual surface-active zone

Одним из сопутствующих процессов, протекающих при твердении бетона и несущих железобетонных конструкций в эксплуатационный период, является пластическое необратимое деформирование композита при приложении сжимающей нагрузки (ползучесть). Развивающаяся деформация становится причиной трещинообразования изделий и конструкций, потери усилий натяжения в предварительно напряженном железобетоне, увеличения максимального прогиба пролетных элементов. Негативные последствия и непредсказуемость деформации ползучести могут привести (и приводят!) к надвигающейся угрозе аварийной ситуации. Стало, к примеру, порочной практикой повсеместное усиление колонн монолитных многоэтажных зданий обоймами из силового проката. В связи с этим очевидна актуальность уточнения физической сущности ползучести бетонов, что позволит обосновать выбор соответствующих технологических режимов для повышения надежности зданий и сооружений, прогнозировать их поведение в конкретных условиях эксплуатации.

Впервые явление неупругой деформации цементного бетона при длительном нагружении установил Е. Фрейсине (1938 г.). По его воззрениям, бетон – это капиллярно-пористый материал, состоящий из твердого скелета и пор, заполненных водой и воздухом. Под действием приложенной нагрузки происходит вязкое перемещение воды по тонким капиллярам, что приводит к капиллярной усадке вследствие нарушения гигрометрического равновесия с окружающей средой и развитию деформаций ползучести. Однако данное представление едва ли можно признать исчерпывающим, поскольку оно не объясняет ползучесть в водной среде, когда влияние капиллярных сил минимально, а также протекание необратимых деформаций при изгибе, кручении, растяжении, сдвиге и т. п., при которых роль силового отжатия воды несущественна.

Р. Е. Дэвис, Г. Е. Дэвис, С. В. Александровский, Р. Лермит, Т. С. Пауэрс, У. Гансен, З. П. Базант, А. М. Невилль, Р. Ф. Фельдман связывают деформацию ползучести главным образом с механическим отжатием воды, адсорбированной на поверхностях частичек цемента и новообразований, а также кристаллизационной (межслоевой) воды в результате силового воздействия. Отдельные положения этой гипотезы близки к представлениям Е. Фрейсине. Однако данная гипотеза не объясняет причин затухания деформаций, стабильности структуры и даже улучшения прочностных свойств цементного камня в условиях неизбежного нарушения сплошности смещающихся друг относительно друга структурных элементов. Она не согласуется и с известными фактами, свидетельствующими о ползучести предварительно высушенных образцов, а также о повышении интенсивности деформаций при длительном нагружении с увеличением влажности окружающей среды.

В отечественном бетоноведении распространена схема А. Е. Шейкина [1], рассматривающая ползучесть как результат перераспределения усилий между компонентами цемент-