

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 691.421.24

DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-2-106-113

*М.А. СЕМЕНОВЫХ, Н.К. СКРИПНИКОВА, В.В. ШЕХОВЦОВ,
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНОРТИТОВОЙ КЕРАМИКИ*

В работе представлен опыт применения кальцийсодержащих техногенных отходов в качестве сырья для получения керамического строительного материала с образованием в фазовом составе анортита.

Изучены компонентные составы керамической шихты с использованием техногенного сырья в количестве 10–80 масс. % с точки зрения образования фазы анортита. Изготовлены лабораторные образцы и изучены их физико-механические характеристики, максимальные показатели которых составили 43,4, 41,2 и 36,2 МПа соответственно для шлама газоочистки, шлама доменного и шлака конверторного.

Установлено, что с увеличением содержания в шихте шлама газоочистки и шлама доменного увеличивается количество образующейся анортитовой фазы.

Ключевые слова: керамика; техногенный отход; шлак; шлам; структура; прочность; рентгенофазовый анализ.

Для цитирования: Семеновых М.А., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. Использование кальцийсодержащего техногенного сырья для получения анортитовой керамики // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2022. Т. 24. № 2. С. 106–113.

DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-2-106-113

*М.А. SEMENOVYKH, N.K. SKRIPNIKOVA, V.V. SHEKHOVTSOV,
Tomsk State University of Architecture and Building*

CALCIUM-CONTAINING INDUSTRIAL WASTE FOR ANORTHITE CERAMICS PRODUCTION

The paper describes the application of calcium-containing industrial waste for the ceramics production with the anorthite formation in the phase composition. The ceramic mixture compositions are studied using industrial waste in the amount of 10–80 wt.% for the formation of

* Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2020-0004 и гранта Президента РФ МК-66.2022.4.

the anorthite phase. The physical and mechanical properties of the laboratory samples are studied, their maximum mechanical strength being 43.4, 41.2 and 36.2 MPa for gas treatment residue, blast furnace sludge and converter slag, respectively. It is found that the anorthite phase content grows with increasing content of gas treatment residue and blast furnace sludge.

Keywords: ceramics; industrial waste; slag; sludge; structure; strength; X-ray phase analysis.

For citation: Semenovykh M.A., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V. Ispol'zovanie kal'tsiisoderzhashchego tekhnogenного syr'ya dlya polucheniya anortitovoi keramiki [Calcium-containing industrial waste for anorthite ceramics production]. Vestnik Tomskogo gosudarstvenного arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2022. V. 24. No. 2. Pp. 106–113. DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-2-106-113

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям по разработке новых составов и технологий производства стеновых керамических материалов с использованием природного и техногенного сырья, целью которых является формирование многофункциональных керамических анортитсодержащих изделий с развитыми структурными матрицами. Перспективным путем получения строительных керамических изделий является замещение глинистой части на нетрадиционные материалы техногенного происхождения. Проведен ряд экспериментальных работ, направленных на исследования образования анортитовой фазы и влияния её на физико-механические характеристики в керамическом каркасе материала [1–9] при использовании различного класса сырья. Большинство авторов утверждают, что наличие анортитовой фазы приводит к увеличению прочности при сжатии от 10 до 40 % за счет ее характерной структуры, отмечая при этом, что рост пористости составляет 10–20 %. Баланс «прочность-пористость» приводит к снижению плотности и теплопроводности.

Одним из сырьевых материалов для получения керамики с повышенным содержанием анортитовой ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) фазы являются кальцийсодержащие техногенные отходы. Наличие анортитовой фазы в структурной матрице готовых изделий приводит к повышению эксплуатационных свойств относительно материалов, полученных классическим методом. Повышение прочностных характеристик объясняется тем, что анортит имеет игольчатую структуру и благоприятно влияет на связку основного алюмосиликатного каркаса материала, выполняя функцию армирования. По своему строению анортит имеет триклинную кристаллическую структуру с теоретической плотностью 2,76 г/см³. В работах [10, 11] показано, что кристаллы анортита могут существовать в виде идиоморфных и таблитчатых зерен.

Таким образом, целью настоящей работы является использование кальцийсодержащих техногенных отходов в качестве сырья для получения керамического строительного материала с анортитовой фазой.

В соответствии с поставленной целью в работе необходимо провести ряд теоретических и экспериментальных исследований по установлению граничных условий и определению соотношения компонентного состава, позволяющего реализовать рациональный рост кристаллов анортитовой фазы с учетом достижения керамического каркаса максимальной прочности.

В качестве базового материала использовалось глинистое сырье Верхнего месторождения Томской области, вспомогательного компонента – кальцийсодержащий отход металлургического производства. В работе рассмотрено три вида техногенного отхода: шлам газоочистки, шлам доменный, шлак конверторный. Данные материалы отобраны исходя из содержания оксида кальция по химическому составу ($3 < \text{CaO} < 20$ масс. %). В таблице представлен химический состав используемых материалов, полученный с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800.

Химический состав исследуемых материалов

Материал	Массовое содержание, масс. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Δm
Глинистое сырье	64,05	12,10	3,08	2,97	–	4,53	13,27
Шлам газоочистки	28,34	16,55	19,19	1,97	14,72	–	19,23
Шлам доменный	41,25	14,36	11,24	1,87	12,59	–	18,69
Шлак конверторный	49,98	12,31	3,12	2,03	13,44	–	19,12

При определении вероятности образования анортитовой фазы целесообразно использовать диаграмму состояния SiO₂-Al₂O₃-CaO. Представленные в таблице сырьевые компоненты обладают необходимым для образования анортита набором оксидов (CaO – 20,1 %; Al₂O₃ – 36,7 %; SiO₂ – 43,2 %) согласно диаграмме состояния этой системы. Использование шлама газоочистки и шлама доменного позволит обеспечить близкие к эталонным соотношения оксидов. Шлак конверторный относительно глинистого сырья отличается более высоким содержанием оксида железа, что позволит продемонстрировать разницу в показателях между контрольным образцом и экспериментальным.

Повышенные показатели потери массы при прокаливании ($\Delta m \sim$ от 18,69 до 19,23 масс. %) обусловлены наличием органической составляющей, в основном представленной углеродсодержащими соединениями. Это связано с природой образования данных отходов [11]. Такое содержание органических соединений позволяет прогнозировать снижение плотности, благодаря образованию пор вследствие их выгорания в процессе обжига при температурах, близких к 700 °С.

На рис. 1 представлена часть диаграммы, на которой отмечена вероятность образования анортита за счет замещения глины на кальцийсодержащий отход в диапазоне от 0 до 100 масс. %. Маркировка линий: красная линия – шлам газоочистки, зеленая – шлам доменный, синяя – шлак конверторный.

Из рис. 1 следует, что составы с использованием шлама газоочистки и шлама доменного стремятся в область образования анортита, в то время как состав с использованием шлака конверторного попадает в область образования муллита. Линия состава с использованием шлака конверторного пересекается 2 конодами 1600 и 1700 °С, а точка эвтектики для данных составов приходится на 1345 °С; составы с шламом доменным и шламом газоочистки находятся в области кристаллизации анортита и пересекаются конодами 1400

и 1500 °С. Глинистые включения при обжиге, взаимодействуя с техногенным сырьем, образуют алюмокремнийкислородные комплексы. Они представляют собой группу природных и синтетических силикатов, комплексные анионы которых содержат кремний и алюминий. Комплексными анионами выступают AlSiO_4 , $\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Катионами являются Ca^{2+} , Mg^{2+} . Немаловажную роль в процессе обжига играет наличие оксида железа ($\text{FeO} \sim$ от 12,59 до 14,72 масс. %), который является плавнем и обеспечивает образование жидкого расплава при более низких температурах. Обжиг образцов при 1050 °С приведет к твердофазовому спеканию и повышению вероятности образования анортитовой фазы. Составы с содержанием шлама газоочистки и доменного, имеющих количество CaO от 11,24 до 19,14 масс. %, являются более перспективными сырьевыми материалами для получения анортитовой фазы.

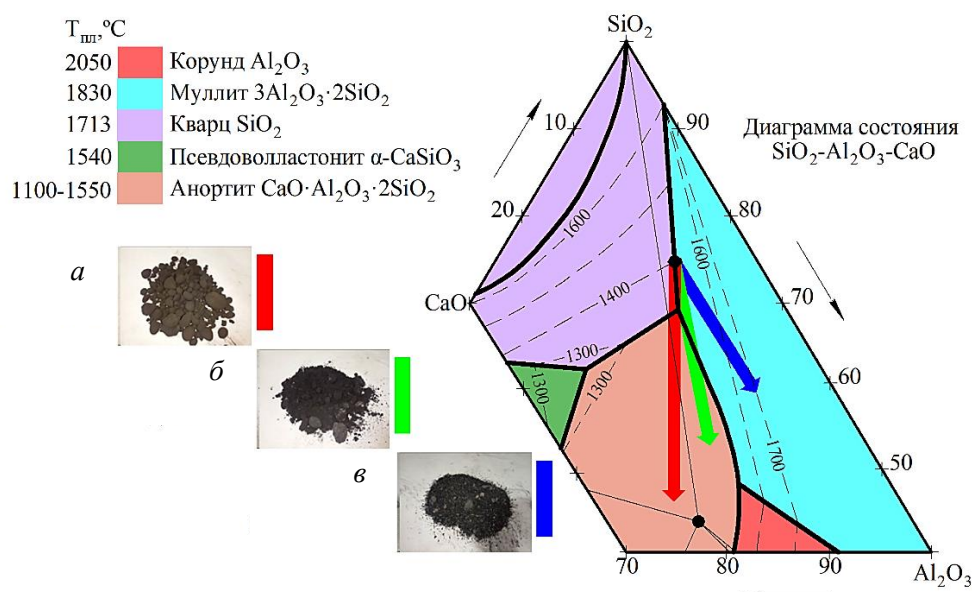


Рис. 1. Графическое представление составов компонентной шихты на части диаграммы состояний системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$:
а – шлам газоочистки; б – шлам доменный; в – шлак конверторный

Таким образом, керамические образцы с использованием шлама конверторного с меньшей вероятностью будут обладать анортитовой фазой в связи с выпадением из области его образования и высокой температурой плавления составов в отличие от составов с содержанием шлама газоочистки и шлама доменного.

Опираясь на данные, представленные на рис. 1, с целью изучения влияния на образуемые в процессе обжига фазы будут использованы компонентные составы шихт с различным содержанием (10–80 масс. %) техногенного сырьевого материала. Для формирования керамических образцов применялся полусухой метод [9] с температурой обжига 1050 °С. Обожженные образцы были подвергнуты физико-механическим исследованиям (прочность при сжатии, плотность), результаты представлены на рис. 2.

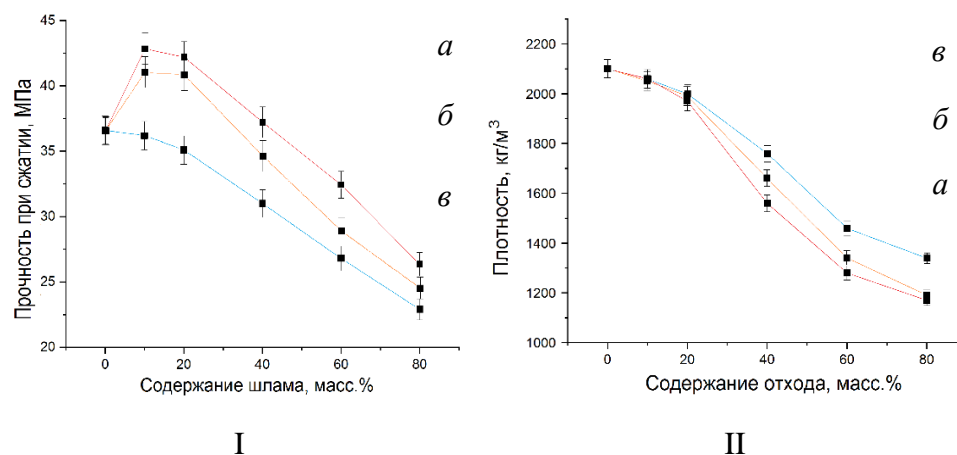


Рис. 2. Физико-механические показатели полученных керамических образцов:

I – прочность при сжатии; II – плотность; а – шлак газоочистки; б – шлак доменный; в – шлак конверторный

Максимальное значение прочности при сжатии наблюдается у состава с содержанием шлака газоочистки 10 масс. % – 43,4 МПа. Величины прочности изделий с содержанием доменного шлака, представленные графически, имеют схожий график (максимум – 42,1 МПа), что говорит об одинаковой природе их образования и поведения при обжиге. Использование шлака конверторного приводит к снижению прочности при сжатии, и максимальное значение составляет 36,2 МПа. Плотность образцов в пределах введения до 20 масс. % отходов снижается приблизительно на 5 % (~2000 кг/м³) от контрольного образца. Показатели изделий с содержанием 80 масс. % шлака газоочистки составляют 1170 кг/м³, с содержанием шлака доменного – 1190 кг/м³, а с содержанием шлака конверторного – 1340 кг/м³, что связано с образованием большого количества пор при выгорании углеродистой части.

Для объяснения увеличения прочностных показателей полученных изделий был проведен рентгенофазовый анализ различных составов. Для исследования выбраны составы с использованием трех проб техногенного сырья с количеством 20 масс. % и контрольный образец для сравнения данных. Результаты рентгенофазового анализа керамических образцов представлены на рис. 3.

Изучение фазового состава представленных на рис. 3 керамических изделий показало, что у образцов с содержанием шлака газоочистки 20 масс. % фазовый состав представлен в основном анортитовой фазой (63 %) и кварцсодержащими соединениями (37 %); у образцов с содержанием доменного шлака 20 масс. % – кварцсодержащими соединениями (44 %) и анортитом (56 %); а у образцов с использованием шлака конверторного 20 масс. % – кварцсодержащими (51 %), муллитоподобными фазами (20 %) и анортитом (28 %).

Таким образом, комплекс проведенных исследований показал возможность использования кальцийсодержащего техногенного сырья для получения керамических строительных материалов с увеличенным количеством анортитовой фазы.

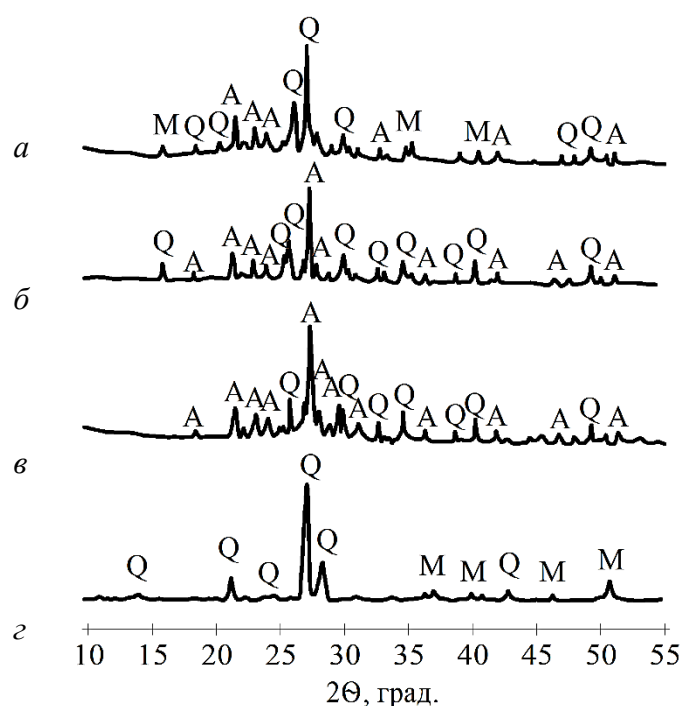


Рис. 3. Рентгенограмма исследуемых образцов керамического кирпича:

а – шлак конверторный; б – шлак доменный; в – шлак газоочистки; г – контрольный: Q – кварц; М – муллитоподобные; А – анортит

Наибольшие прочностные показатели были достигнуты при использовании в составе шихты 10–20 масс. % отхода газоочистки доменного производства – 43,4–42,7 МПа. Шлам доменный позволил получить изделия с прочностью при сжатии 41,2–41,0 МПа при содержании 10–20 масс. %. Конверторный шлак имеет показатели в 36,2–35,1 МПа при аналогичном содержании в компонентной шихте. Исследования подтверждают гипотезу о том, что кальцийсодержащие отходы способствуют образованию анортитовой фазы в составе керамических материалов и увеличению прочности при сжатии до 24 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Tian Y., Qiu Y., Chai Y., Bai P. Gong C. The effect of sintering temperature on the structure and properties of calcium hexaluminate/anorthite ceramics // *Science of Sintering*. 2013. V. 45. P. 141–147.
2. Tian K.V., Mahmoud M.Z., Cozza P., et al. Periodic vs. molecular cluster approaches to resolving glass structure and properties: Anorthite a case study // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 451. P. 138–145.
3. Shanjun K., Xiaosu Ch., Yanmin W., Qianghong W. Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain // *Ceramics International*. 2013. V. 39 (5). P. 4953–4960.
4. Yao R., Liao S., Dai C. et al. Dual functions of novel glass-ceramic floor tile design and preparation // *Ceramics International*. 2014. V. 40 (6). P. 8667–8675.

5. Сидикова Т.Д. Строительные материалы из отходов производства // Современное строительство и архитектура. 2016. № 1 (01). С. 50–52.
6. Кайракбаев А.К., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Влияние различных отходов углеобогащения на физико-механические показатели и фазовый состав теплоизоляционных материалов // Стекло и керамика. 2017. № 2. С. 23–28.
7. Шахов С.А., Николаев Н.Ю. Особенности формирования фазового состава и структуры керамики из золотлиняной шихты, модифицированной золом силикатного состава // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2019. № 8 (728). С. 19–27.
8. Власов В.А., Семеновых М.А., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. Особенности использования некондиционных видов сырья для получения анортитовой керамики // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. Т. 22. № 5. С. 122–128.
9. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Семеновых М.А., Волокитин О.Г. Анортитсодержащая строительная керамика с использованием шламовых отходов металлургического производства // Стекло и керамика. 2021. № 6. С. 29–35.
10. Wang S., Li X., Wang C., et al. Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism // Journal of the European Ceramic Society. 2022. V. 42 (3). P. 1132–1140.
11. Pei D., Li Y., Hua S., et al. In situ XRD study on function mechanism of pyroxene and anorthite in Si-Ca ceramics from ferronickel slag // Materials Letters. 2021. V. 305. № 130839.

REFERENCES

1. Tian Y., Qiu Y., Chai Y., Bai P. Gong C. The effect of sintering temperature on the structure and properties of calcium hexaluminate/anorthite ceramics. *Science of Sintering*. 2013. V. 45. Pp. 141–147.
2. Tian K.V., Mahmoud M.Z., Cozza P., et al. Periodic vs. molecular cluster approaches to resolving glass structure and properties: Anorthite a case study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 451. Pp. 138–145.
3. Shanjun K., Xiaosu Ch., Yanmin W., Qianghong W. Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain. *Ceramics International*. 2013. V. 39 (5). Pp. 4953–4960.
4. Yao R., Liao S., Dai C. et al. Dual functions of novel glass-ceramic floor tile design and preparation. *Ceramics International*. 2014. V. 40 (6). Pp. 8667–8675.
5. Sidikova T.D. Stroitel'nyye materialy iz otkhodov proizvodstva [Building materials made of industrial waste]. *Sovremennoye stroitel'stvo i arkhitektura*. 2016. V. 1 (01). Pp. 50–52. (rus)
6. Kayrakbayev A.K., Abdrakhimova Ye.S., Abdrakhimov V.Z. Vliyaniye razlichnykh otkhodov ugleobogashcheniya na fiziko-mekhanicheskiye pokazateli i fazovyy sostav teploizolyatsionnykh materialov [Influence of coal enrichment wastes on physical and mechanical properties and phase composition of heat-insulating materials]. *Steklo i keramika*. 2017. V. 2. Pp. 23–28. (rus)
7. Shakhov S.A., Nikolayev N.Yu. Osobennosti formirovaniya fazovogo sostava i struktury keramiki iz zologlinyaynoy shikhty, modifitsirovannoy zolem silikatnogo sostava [Formation of phase composition and structure of ceramics from ash-clay mixture modified by silicate sol]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*. 2019. No. 8 (728). Pp. 19–27. (rus)
8. Vlasov V.A., Semenovyykh M.A. Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V. Osobennosti ispol'zovaniya nekonditsionnykh vidov syr'ya dlya polucheniya anortitovoi keramiki [Non-standard raw materials for anorthite ceramics production]. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Arkhitekturno-Stroitel'nogo Universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2020. V. 22. No. 5. Pp. 122–128. (rus)
9. Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Semenovyykh M.A., Volokitin O.G. Anortitsoderzhashchaya stroitel'naya keramika s ispol'zovaniyem shlamovykh otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva [Anorthite-containing building ceramics using slag waste from metallurgical industry]. *Steklo i keramika*. 2021. V. 6. Pp. 29–35. (rus)

10. Wang S., Li X., Wang C., et al. Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. V. 42 (3). Pp. 1132–1140.
11. Pei D., Li Y., Hua S., et al. In situ XRD study on function mechanism of pyroxene and anorthite in Si-Ca ceramics from ferronickel slag. *Materials Letters*. 2021. V. 305. No. 130839.

Сведения об авторах

Семеновых Марк Андреевич, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, semenovyxmark@gmail.com

Скрипникова Нелли Карповна, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, nks2003@mail.ru

Шеховцов Валентин Валерьевич, канд. техн. наук, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

Authors Details

Mark A. Semenovikh, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, semenovyxmark@gmail.com

Nelli K. Skripnikova, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, nks2003@mail.ru

Valentin V. Shekhovtsov, PhD, Assistant Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru