

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Д. т. н. **В. З. Абдрахимов**¹, к. т. н. **Е. С. Абдрахимова**² (✉)

¹ ФГАОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

² ФГБОУ ВО «Самарский университет (Национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва)», г. Самара, Россия

УДК 691.421:628.4.038]:699.841

СЕЙСМОСТОЙКИЙ КИРПИЧ НА ОСНОВЕ МЕЖСЛАНЦЕВОЙ ГЛИНЫ И АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Большинство легкоплавких (кирпично-черепичных) глин Российской Федерации классифицируются как полукислые и кислые, неспекающиеся, с высоким содержанием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3\%$) и низким содержанием оксида алюминия (12–15 %). При таком содержании оксида алюминия в глинистых компонентах из них невозможно получить кирпич марки М150 и более. Для возведения несущих стен нижних этажей зданий повышенной этажности (10 этажей и выше) требуется керамический кирпич марок М150–М300. В настоящей работе получен керамический сейсмостойкий кирпич на основе отходов горючих сланцев — межсланцевой глины, используемой в качестве глинистого компонента, и алюмосодержащего шлака производства металлического хрома. Сейсмостойкий кирпич, обожженный в интервале 1050–1100 °С, имел марочность М150–175. Исследования фазового состава образцов керамического кирпича показали, что при 1100 °С в образцах образуется муллит.

Ключевые слова: сейсмостойкий кирпич, отходы производства, межсланцевая глина, алюмосодержащий шлак, муллит, анортит.

ВВЕДЕНИЕ

Поскольку в настоящее время природные сырьевые ресурсы истощены, для изготовления керамических материалов необходимо вовлекать в производственный оборот отходы производства [1]. При этом исключаются затраты на геологоразведочные работы [2], строительство и эксплуатацию карьеров, высвобождаются значительные земельные участки от воздействия негативных антропогенных факторов. Европейское законодательство (Директива Европейского парламента Совета Европейского союза 2008/98 ЕС) подчеркивает, что существует приоритетность методов управления отходами, в котором наиболее приемлемым вариантом их утилизации с повышением энергоэффективности композиционного производства является переработка для повторного использования [3, 4].

Большинство легкоплавких (кирпично-черепичных) глин Российской Федерации классифицируются как полукислые и кислые, причем неспекающиеся с высоким содержанием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3\%$) и низким содержанием Al_2O_3 (12–15 %). Из глинистых компонентов с таким содержанием Al_2O_3 невозможно получить кирпич марки М150 и выше [5, 6]. Для получения сейсмостойкого кирпича и возведения несущих стен нижних этажей зданий повышенной этажности (10 этажей и выше) требуется керамический кирпич марок М125–М300 [6]. Основной резерв для получения высокомарочных керамических кирпичей и камней — высокоглиноземистые отходы, например цветной металлургии [6, 7], которые можно использовать в качестве отощителей. В соответствии с п.6.14.4 СП 14.13330.2014 «Строительство в сейсмических районах» для кладки несущих и самонесущих стен следует применять керамический кирпич и камни марок не ниже М125 при сейсмичности площадки строительства выше 5 баллов [6].

В среднем за год все подразделения ФИЦ ЕГС РАН (Федеральный исследовательский центр «Единая геофизическая служба Российской



Е. С. Абдрахимова
E-mail: 3375892@mail.ru

академии наук») фиксируют на территории Российской Федерации около 10 тыс. землетрясений, начиная с магнитудного уровня $M > 4,0$ [8]. Количество ежегодно регистрируемых ощутимых землетрясений на территории Российской Федерации составляет около 100, из которых лишь несколько вызывают повреждения или слабые разрушения. К районам с высокой сейсмичностью относятся Северный Кавказ (территории Дагестана, Чечни, Ингушетии и Северной Осетии), Сибирь (Алтай, Саяны, Байкал и Забайкалье), Дальний Восток (Курило-Камчатский регион и остров Сахалин). За 300 лет на Урале отмечено 42 землетрясения силой от 3 до 6,5 балла; исследования последних лет показывают, что возможны толчки до 7 баллов. По мнению самарских ученых-геофизиков, причиной катаклизмов является не лунная активность, а деятельность человека, который варварскими методами ведет добычу полезных ископаемых.

Постановка задачи. С учетом сокращения запасов традиционного высокоглиноземистого природного сырья необходимо найти новые способы его замещения различными видами отходов. Опыт передовых зарубежных стран показал техническую осуществимость этого направления и применения еще и как инструмента защиты природной среды от загрязнения.

Цель настоящей работы — на основе отхода горючих сланцев (межсланцевой глины) и отхода цветной металлургии (алюмосодержащего шлака производства металлического хрома) получен высокопрочный сейсмостойкий кирпич без применения природного традиционного сырья. Исследован фазовый состав сейсмостойкого кирпича, обожженного в интервале 1000–1100 °С.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовый состав образцов сейсмостойкого кирпича определяли рентгенодифрактометрическим методом на дифрактометре ДРОН-3 с $\text{Cu K}\alpha$ -из-

лучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U = 35$ кВ, $I = 20$ мА, детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) на полуколичественной основе выполняли по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определяли количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретацию дифрактограмм проводили с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. ИК-спектры поглощения получали на спектрофотометре Spekord-75JR. Образцы были изготовлены в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом.

Элементный состав и микроструктуру сырьевых материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6390A с приставкой рентгеноспектрального микроанализа Jeol JED-2200 в соответствии с методикой СамГТУ «Методика определения химического состава твердых тел. Методика выполнения измерений с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра в составе растрового электронного микроскопа».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы. Для получения сейсмостойкого керамического кирпича использовали межсланцевую глину в качестве глинистого связующего, а в качестве алюмосодержащего компонента — алюмосодержащий шлак производства металлического хрома (алюмосодержащий шлак). Химические составы сырьевых компонентов приведены в табл. 1 и 2, фракционный — в табл. 3. Микроструктура показана на рис. 1.

Межсланцевая глина образуется при добыче горючих сланцев на сланцеперерабатывающих заводах (на шахтах) и является отходом. По числу пластичности межсланцевая глина относится к среднепластичному глинистому сырью (число пла-

Таблица 1. Оксидный химический состав сырьевых компонентов, мас. %

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	R_2O	$\Delta m_{\text{прк}}$
Межсланцевая глина	47,1	13,14	5,6	11,15	2,4	–	3,8	16,81
Алюмосодержащий шлак	9,2	75,5	1,3	7,5	–	5,7	3,4	–

Таблица 2. Элементный химический состав сырьевых компонентов, мас. %

Компонент	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cr	K	Ca	Fe
Межсланцевая глина	7,73	50,06	0,4	1,1	7,20	17,7	–	1,75	10,5	3,35
Алюмосодержащий шлак	–	58,8	0,8	–	27,3	4,5	3,7	0,7	3,9	0,3

Таблица 3. Фракционный состав сырьевых компонентов

Компонент	Содержание в компоненте, %, фракции, мм				
	>0,063	0,063–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,0001
Межсланцевая глина	5	7	12	14	62
Алюмосодержащий шлак	16,84	33,41	32,49	12,68	4,58

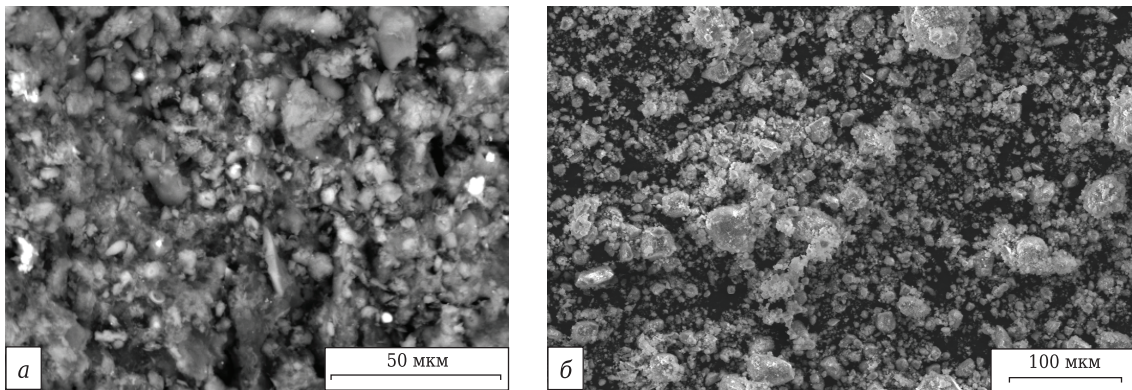


Рис. 1. Микроструктура сырьевых компонентов: а — межсланцевая глина, $\times 200$; б — алюмосодержащий шлак, $\times 250$

стичности 15–18), по огнеупорности — легкоплавкая (1280–1320 °С) с истинной плотностью 2,55–2,62 г/см³.

Алюмосодержащий шлак производства металлургического хрома является отходом цветной металлургии и имеет плотную структуру, сложенную четко сформированными пластинчатыми кристаллами, имеющими темно-серую окраску с зеленоватым или фиолетовым оттенком. Минеральный состав шлаков представлен в основном корундом, кварцем, полевым шпатом и хромовой шпинелью. В составе неметаллических материалов Al_2O_3 обычно присутствует в качестве высокотемпературной α -модификации, которая является аналогом природного минерала — корунда [9]. Температура плавления корунда 2050 °С, превращение низкотемпературной γ -модификации в α -модификацию происходит при температуре выше 1000 °С. Такой состав шлаков предопределяет его высокую прочность, огнеупорность (1800–1900 °С) и термостойкость. Температура разрушения шлака под нагрузкой 0,2 МПа выше 1700 °С.

Получение сейсмостойкого кирпича и его свойства. Сырьевые компоненты после измельчения до прохождения через сито с размером ячейки 1 мм согласно рецепту (табл. 4) тщательно перемешивали. Кирпич-сырец получали пластическим способом при формовочной влажности 20–22 %, затем высушивали до остаточной влажности не более 5 % и обжигали в муфельной печи в интервале 1000–1100 °С. Изотермическая выдержка при конечной температуре 1 ч.

Физико-механические показатели обожженных керамических материалов приведены в табл. 5. Видно, что получить сейсмостойкий керамический кирпич из межсланцевой глины без высокоглиноземистого сырьевого компонента — алюмосодержащего шлака даже при температуре обжига 1100 °С практически невозможно. Введение в состав керамических масс алюмосодержащего шлака сразу повышает марочность кирпича до М125 даже при 1000 °С. Оптимальный состав для получения сейсмостойкого керамического кирпича — состав 2 с содержанием алюмосодержащего шлака 20 %

Таблица 4. Составы керамических масс

Компонент	Содержание, мас. %, в составе			
	1	2	3	4
Межсланцевая глина	100	80	70	60
Алюмосодержащий шлак	–	20	30	40

Таблица 5. Физико-механические показатели сейсмостойкого керамического кирпича

Показатели	Состав			
	1	2	3	4
<i>Температура обжига 1000 °С</i>				
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	9,8	13,2	12,8	12,4
при изгибе	1,8	2,5	2,4	2,3
Морозостойкость, циклы	14	25	22	20
Термостойкость (350 °С – вода), теплосмены	1	4	5	4
<i>Температура обжига 1050 °С</i>				
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	10,3	16,7	16,3	15,8
при изгибе	2,2	3,0	2,8	2,7
Морозостойкость, циклы	16	33	31	29
Термостойкость (350 °С – вода), теплосмены	2	5	5	7
<i>Температура обжига 1100 °С</i>				
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	12,1	18,2	17,9	17,7
при изгибе	2,4	3,6	3,3	3,1
Морозостойкость, циклы	20	41	39	37
Термостойкость (350 °С – вода), теплосмены	3	6	8	9

(см. табл. 4). Дальнейшее увеличение в составе масс алюмосодержащего шлака требует повышения температуры, так как огнеупорность шлака составляет 1800–1900 °С.

Марочность керамического кирпича из оптимального состава 2, обожженного в интервале 1050–1100 °С, составляет М150–М175, что позволит использовать его для возведения несущих стен нижних этажей зданий повышенной этажности.

Для исследования фазового состава сейсмостойкого кирпича, обожженного в интервале 1000–1100 °С, использовали образцы оптимального состава 2. На рис. 2 показаны рентгенограммы образца, на рис. 3 — ИК-спектры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме образца состава 2, обожженного при 1000 °С, отмечаются характерные интенсивные линии новых образовавшихся минералов. Присутствие линий 0,284 и 0,404 нм обусловлено кристобалитом, линий 0,321 и 0,404 нм — анортитом, линий 0,141, 0,251 и 0,365 нм — гематитом (см. рис. 2, а). Оксид хрома (0,175 и 0,181 нм), корунд (0,115, 0,137 и 0,237 нм) и кварц (0,107, 0,154, 0,197, 0,212, 0,334 и 0,423 нм) входят в состав сырьевых материалов.

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 (сесквиоксид) имеет структуру типа корунда светло-зеленого или почти черного цвета, нерастворим в воде, не реагирует с растворами щелочей, растворяется в сильных кислотах при длительном нагревании Cr_2O_3 очень твер-

дый, тугоплавкий, температура плавления 2435 °С, кипения около 3000 °С, плотность 5,21 г/см³.

Корунд — минерал, кристаллический α -оксид алюминия (Al_2O_3) тригональной сингонии, температура плавления 2050 °С, плотность 4000 кг/м³ [9].

Установлено [10, 11], что превращения кремнезема по схеме Феннера не происходит. Первой ступенью превращения кварца всегда является не тридимит, а кристобалит. Образование кристобалита при 1000 °С подтверждают также ИК-спектры (см. рис. 3). Объемный эффект при переходе α -кварца в α -кристобалит составляет 15,4 %, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [10, 11]. У разрыхленных и богатых дефектами, а также аморфных веществ твердофазные реакции протекают быстрее благодаря ускоренной самодиффузии и гетеродиффузии [12].

Анортит — полевой шпат ($\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), является конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам [9]. Этот алюмосиликат полиморфен. Кроме анортита известны еще его две неустойчивые модификации. В составе неметаллических материалов встречается только устойчивая модификация с температурой плавления 1550 °С. Образование анортита при 1000 °С подтверждается ИК-спектрами (см. рис. 3). Имеются данные [13] о влиянии золошлаковых материалов на рост прочности керамических изделий, полученных на основе традиционных природных глин, при обжиге в интервале 1000–1100 °С. Рост прочности керамических изделий авторы связывают с образованием анортита.

Гематит в керамических материалах способствует образованию железистого стекла, которое снижает пористость и повышает меха-

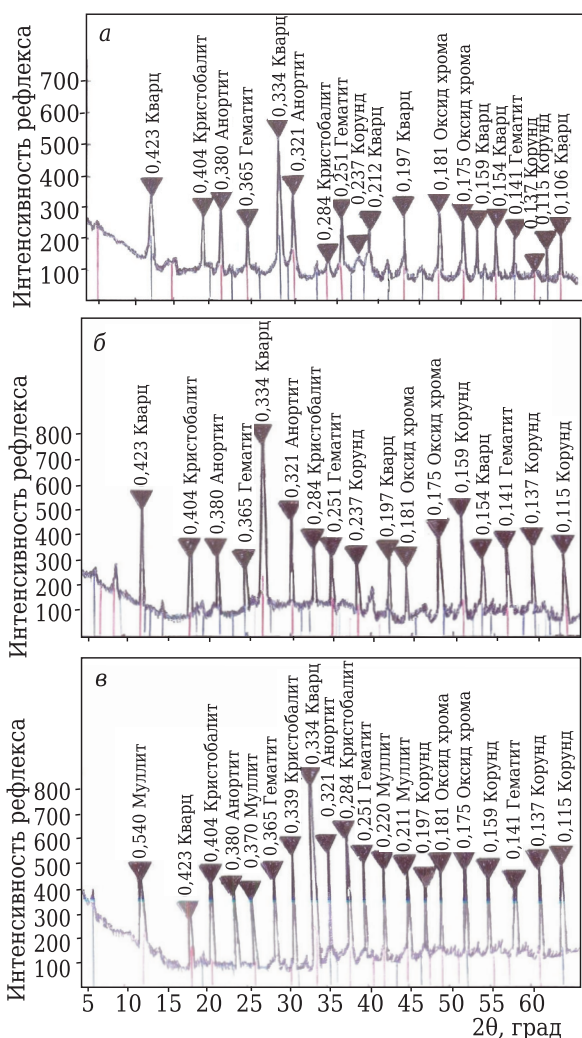


Рис. 2. Рентгенограммы образцов оптимального состава 2, обожженных в интервале 1000–1100 °С: а — при 1000 °С; б — при 1050 °С; в — при 1100 °С

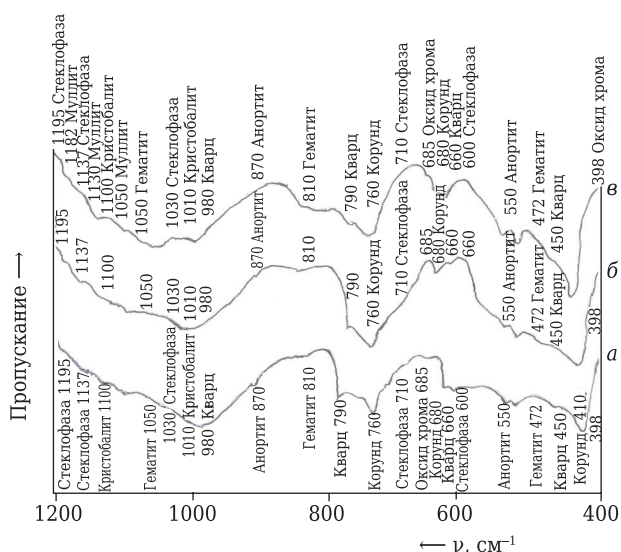


Рис. 3. ИК-спектры образцов оптимального состава 2, обожженных в интервале 1000–1100 °С: а — при 1000 °С; б — при 1050 °С; в — при 1100 °С

ническую прочность. Образование гематита по данным [10], способствует образованию муллита на ранних стадиях. Образование гематита при 1000 °С подтверждается также ИК-спектрами (см. рис. 3). Кроме того, на ИК-спектрах видно (см. рис. 3), что при 1000 °С в образцах появляется стеклофаза. Дальнейшее повышение температуры обжига до 1050 °С к особым изменениям не приводит. При температуре обжига 1100 °С на рентгенограмме видны линии муллита (0,211, 0,220, 0,380 и 0,540 нм, см. рис. 2, в), что свидетельствует о его кристаллизации.

Решетка муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ весьма близка к решетке силлиманита и является дефектной структурой [9, 10, 12]. Поэтому рентгенограммы муллита и силлиманита очень близки, тогда как их инфракрасные спектры поглощения, наоборот, очень различаются. Это делает спектральный анализ удобным для определения этих минералов [10–12].

Многие ученые считают, что основные свойства керамическим изделиям придает муллит [10–12]. Твердость муллита по минералогической шкале 6–8, плотность 3,0–3,1 г/см³, плавится при 1810–1830 °С. Муллит — самое высокотемпературное соединение Al_2O_3 с SiO_2 , в природе встречается редко, чаще в зонах контактного метаморфизма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследования показывают, что с учетом истощения запасов традиционного природного

сырья в России и во многих других странах необходимо найти новые способы замещения его отходами.

2. Опыт передовых зарубежных стран показал техническую осуществимость этого направления; при этом решаются экономические вопросы — снижение себестоимости продукции и экологические — защита природной среды от загрязнения.

3. На основе отходов горелых пород — межсланцевой глины и алюмосодержащего шлака производства металлического хрома получены при температуре обжига в интервале 1050–1100 °С сейсмостойкие керамические кирпичи М150–М175 с высокими физико-механическими показателями без применения традиционных природных материалов.

4. Исследования фазовых превращений проводили на образцах оптимального состава с 20 % алюмосодержащего шлака производства металлического хрома.

5. Установлено, что при температуре обжига 1000 °С в образцах образуются анортит и гематит. Анортит благоприятно влияет на рост прочности керамических изделий, а гематит способствует снижению образования муллита.

6. Безусловным достоинством использования крупнотоннажных отходов топливно-энергетического комплекса и цветной металлургии является снижение экологической напряженности в регионах.

Библиографический список

1. **Дадыкин, В. С.** Методика расчета необходимого прироста запасов в управлении воспроизводством минерально-сырьевой базы / В. С. Дадыкин, О. В. Дадыкина // Вестник Самарского гос. экон. ун-та. — 2019. — № 3. — С. 54–57.
2. **Абдрахимов, В. З.** Получение клинкерных керамических изделий из отходов производства цветной металлургии и алюмосодержащего техногенного сырья / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Перспективные материалы. — 2018. — № 3. — С. 49–56.
3. **Дубовик, О. Л.** Реформа европейского законодательства об отходах / О. Л. Дубовик // Российское право: образование, практика, наука. — 2005. — № 5. — С. 80–84.
4. **Абдрахимова, Е. С.** Рециклинг отходов топливно-энергетического комплекса, нефтедобычи и нефтехимии в производстве сейсмостойкого кирпича / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Бурение и нефть. — 2020. — № 10. — С. 42–49.
5. **Кайракбаев, А. К.** Использование алюмосодержащего техногенного сырья для получения высокопрочного сейсмостойкого кирпича на основе легкоплавкой глины Актюбинской области / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Экология и промышленность России. — 2020. — Т. 24. № 11. — С. 14–18.
6. **Абдрахимов, В. З.** Использование обожженного солевого шлака для получения высокопрочного сейсмологического кирпича / В. З. Абдрахимов // Сейсмо-

стойкое строительство. Безопасность сооружений. — 2019. — № 5. — С. 45–50.

7. **Abdrakhimov, V. Z.** Oxidation processes in the firing of porous filler based on oil production wastes and intershale clay / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Theoretical Foundations of Chem. Eng. — 2020. — Vol. 54, № 4. — P. 750–755.

8. **Маловичко, А. А.** Федеральный исследовательский центр Единая геофизическая служба Российской академии наук / А. А. Маловичко, В. С. Селезнев, Ю. Н. Виноградов [и др.]. — Обнинск : ФИЦ ЕГС РАН, 2017. — 52 с.

9. **Литвинова, Т. И.** Петрография неметаллических включений / Т. И. Литвинова, В. П. Пирожкова, А. К. Петров. — М. : Металлургия, 1972. — 184 с.

10. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. — М. : Стройиздат, 1977. — 272 с.

11. **Пащенко, А. А.** Физическая химия силикатов / А. А. Пащенко, А. А. Мясников, У. А. Мясникова [и др.]. — М. : Высшая школа, 1986. — 368 с.

12. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физхимия силикатов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 250 с.

13. **Сайбулатов, С. Ж.** Золотокерамические стеновые материалы / С. Ж. Сайбулатов, С. Т. Сулейменов, А. В. Ралко. — Алма-Ата : Наука, 1982. — 292 с. ■

Получено 11.12.20

© В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, 2021 г.