

СУББОТА ІРИНА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0002-1581-8513>e-mail: [0503850107@ukr.net](mailto:0503850107@ukr.net)

СПАСЬОНОВА ЛАРИСА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0002-7562-7241>e-mail: [lar\\_spas@yahoo.com](mailto:lar_spas@yahoo.com)

## СТВОРЕННЯ ТЕПЛОЕФЕКТИВНИХ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ З МІСЦЕВОЇ ЛЕГКОПЛАВКОЇ СИРОВИНИ

В роботі наведено результати досліджень фізико-механічних властивостей виробів будівельної кераміки, виготовленої на основі легкоплавкої глини з додаванням відходів вуглезабагачення. Додавання відходів сприяє утворенню легкоплавкої евтектики, знижуючи вогнетривкість аморфного кремнезему та позитивно впливає на процес спікання. Проведені дослідження свідчать, що місцева легкоплавка глина з відпрацюванням технологічних режимів може бути використана для виробництва будівельної кераміки, яка так необхідна буде після закінчення воєнного стану і для відновлення України.

**Ключові слова:** керамічні будівельні матеріали, легкоплавка глиниста сировина, випал, відходи вуглезабагачення, механічна міцність.

SUBBOTA IRYNA, SPASONOVA LARYSA

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

## CREATION OF HEAT-EFFICIENT CERAMIC PRODUCTS FROM LOCAL MELTING RAW MATERIALS

The article is devoted to the study of the physical and mechanical properties of building ceramics made on the basis of low-melting clay of the Kyiv region with the addition of coal beneficiation waste. The expediency of using man-made raw materials of coal waste for the production of heat-efficient building ceramics is considered. Currently, the development of technological solutions for the use of coal beneficiation waste as a man-made raw material, which is effective when used in the production of ceramic products, is relevant. The reason for this was the reduction of the raw material base of high-quality clay raw materials, the increase in the cost of its use in the production of wall ceramics, a large number of reserves of various types of man-made raw materials of the coal range, which had accumulated. During the study the impact of the introduction of coal beneficiation waste on the main technological properties of ceramic masses and the physical and mechanical characteristics of finished products and the optimization of the main technological parameters of ceramics production with their application were investigated. The addition of coal beneficiation waste to the composition of ceramic masses based on low-melting clays in order to improve the physical and mechanical characteristics of the finished products has confirmed its effectiveness. Coal beneficiation waste contributes to the formation of low-melting eutectics, reduces the refractoriness of amorphous silica and has a positive effect on the sintering process, forming a glass phase in the ceramic matrix. The conducted research shows that the local polyminerall clay raw materials with the development of technological regimes can be used for the production of construction ceramics, which will be so necessary in all regions of Ukraine after the end of martial law for the restoration of the country.

**Key words:** ceramic building materials, low-melting clay raw materials, firing, coal beneficiation waste, mechanical strength.

### Постановка проблеми

Базовою галуззю будівельної промисловості є сучасне виробництво будівельних матеріалів. У зв'язку з високою енергоємністю воно є однією з найбільш постраждалих під час воєнного стану. В даний час постає питання про гостру нестачу сучасних будівельних та оздоблювальних матеріалів та виробів. Зростання обсягів вітчизняного виробництва будівельних матеріалів та розробка нових видів кераміки є сьогодні актуальним і одним із пріоритетних напрямів виведення будівництва із кризової ситуації. Однак виснаження запасів високоякісних глин призводить до необхідності ширшого використання місцевої сировини для кераміки будівельного призначення. Сучасні виробництва пов'язані з утворенням великих кількостей різних промислових відходів, накопичення яких призводить до погіршення екологічної обстановки у регіонах. Одним із аспектів вирішення цієї проблеми є використання промислових відходів у виробництві керамічних матеріалів. У зв'язку з цим вирішується також і екологічна проблема застосування промислових відходів у виробництві будівельної кераміки з залученням легкоплавкої місцевої сировини.

### Аналіз останніх джерел

Досвід роботи західних компаній із виробництва виробів будівельної кераміки показує, що для реалізації потенціалу місцевої мінеральної сировини та впливу на її властивості добавок вуглезабагачення необхідне вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються при сушінні та випаленні глин та їх сумішей [1, 2].

Пористість керамічних стінових матеріалів забезпечується створенням технологічних порожнин у тілі виробів. До ефективних способів підвищення пористості керамічних стінових матеріалів відноситься введення вигоряючих добавок до складу технологічних мас. Найбільш поширеними видами вигоряючих добавок є тирса, подрібнене вугілля та зола, відходи вуглезабагачувальних фабрик.

Також відомо про можливість використання відходів вугільної промисловості як добавок до глинистої маси при виготовленні виробів щільноспеченої кераміки. Показано, що використання вуглевідходів

в будівельній індустрії сприятиме економії технологічного палива, оскільки при використанні 1 т відходів вуглевидобування витрати природного газу на випал виробів зменшуються приблизно на 60 м<sup>3</sup>. Перспективність для керамічних технологій такої вторинної мінеральної сировини, як вуглевідходи, полягає у подібності їх хімічного складу зі звичайною глинистою сировиною [3].

Відходи з відносно високим вмістом вуглецю (понад 10 %) доцільно застосовувати при технології пластичного формування, яка дає можливість одержувати вироби з підвищеною пористістю 20÷30 %. Пластичний спосіб слід використовувати також за наявності в сировині карбонатних та інших шкідливих домішок, які вимагають більш тонкого подрібнення і ретельної переробки маси. При використанні порід з невисоким вмістом вуглецю (не більше 10 %) може бути використано напівсухе пресування, при якому пористість вихідних виробів становить до 13 % [4].

Відходи вуглезбагачення утворюються при збагаченні вугілля для коксування у промисловості, енергетичних й інших цілей і є сумішшю осадкових порід, частинок вугілля і вугільно-мінеральних зростків. До їх складу входять у різних співвідношеннях глина, аргіліти, сланці, алевроліти, пісковики, вапняки, кальцити. Ці відходи використовують для виробництва керамічної цегли як пісна і вигоряюча добавки до сировини [5].

За хімічним і мінералогічним складом відходи вуглезбагачувальних фабрик досить однорідні та близькі за складом до глинистої сировини, мають більшу щільність, не диспергують у воді. Основними глиноутворюючими мінералами цих відходів є гідрослюда, каолінит, хлорит та монтморилоніт. Ці мінерали звичайно присутні в різних кількісних співвідношеннях. Також присутні кварц і польовий шпат, наявність значної кількості оксидів заліза, переважно в закисній формі, карбонатів, сполук сірки, вугілля (10-30 % за масою). У процесі нагрівання такої сировини можливе протікання як процесів, характерних для мінеральної частини (починаючи з 300 °С), так і процесів горіння вугілля.

Процес випалу керамічних виробів є одним із найскладніших процесів в керамічній технології. Значна частина тріщин, деформацій виникають при термообробці виробів. Під дією високих температур відбувається формування

міцної структури за рахунок одночасного перебігу різноманітних твердофазних реакцій. Особливо складна картина виникає при випалі виробів із вмістом вигоряючих добавок, під час якого на весь комплекс складних перетворень накладаються процеси горіння органічної складової.

Дефекти, які утворюються при термообробці, виникають в період усадки, коли в одній частині виробу утворюється тверда структура, а в іншій частині ще продовжується зміна розмірів. Як наслідок виникають напруження, короблення, тріщини.

Сушильні властивості відображають зміни, які відбуваються в керамічній масі при її підготовці до випалу. До них належить повітряна усадка, чутливість до сушіння та водопоглинання керамічної маси. Лінійна усадка при сушінні становить, зазвичай, від 6 до 10 %, що відповідає зменшенню об'єму на 17-26 %. Об'єм тіла зменшується при зближенні глинистих частинок по мірі видалення розташованих між ними водних прошарків, а також за рахунок зниження власного об'єму частинок тих глинистих мінералів (групи монтморилоніту), які можуть містити міжплощинну воду. Однак усадкові явища супроводжують видалення далеко не всього об'єму води, що випаровується, так як частина її видалається з капілярів і проміжків, які не можуть бути заповнені контактуючими твердими частинками [6, 7].

**Метою роботи** є дослідження впливу добавки відходів вуглезбагачення на підвищення пористості будівельної кераміки з забезпеченням необхідної міцності виробів з керамічних мас на основі легкоплавкої сировини.

#### Виклад основного матеріалу

Для вирішення поставлених завдань були проведені дослідження легкоплавкої глини Київської області та розробки складів мас, а також основних характеристик виготовленої продукції. Всі випробування проводили з застосуванням сучасних фізико-хімічних методів – рентгенофазового, диференційно-термічного та хімічного. При розробці керамічних мас для виготовлення будівельної кераміки необхідно враховувати чутливість їх до сушіння, зміну лінійних розмірів зразків під час сушіння, межу міцності на стиск та водопоглинання.

За результатами хімічного аналізу місцевої глини Київської області вирізняється невисоким вмістом SiO<sub>2</sub>, – 64,95 %; кількість Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, знаходиться в межах 12,5-13,1 %. За вмістом оксиду алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> згідно ДСТУ Б В.2.7-60-97 глиниста сировина відповідає групі кислих глин і може використовуватися для виробництва керамічної будівельної цегли.

За кількістю Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та TiO<sub>2</sub> глина відноситься до сировини з високим вмістом забарвлюючих оксидів, 3,1 та 0,47 % відповідно. Досліджувана глина має високий вміст карбонатів 5,1 %, сума лужних оксидів перевищує 2 %. Вміст інших оксидів відповідав складу, %: CaO – 10,96; MgO – 1,45; SO<sub>3</sub> – 0,95. Втрати при прожарюванні становили 10,52 %.

Найважливішими властивостями глин є пластичність, повітряна і вогнева усадки. Ступінь пластичності залежить від мінералогічного і гранулометричного складів, форми і характеру поверхні зерен, а також від вмісту в них розчинних солей, органічних домішок і кількості зв'язаної води. Досліджувана глина характеризується високим вмістом мілкодисперсних часток фракції менше 0,001 мм – 47,4 %, при цьому кількість часток фракції 0,06 мм і більше складає всього 1,6 %. Кількість фракції 0,06-0,01 мм складає 22,14 %; 0,01-0,005 мм – 10,1 %; 0,005-0,001 мм – 19%. Таким чином глина, що була досліджена, відноситься до

дисперсної групи з середнім вмістом крупнозернистих включень. За пластичністю глина належить до помірно-пластичної. Встановлено також присутність карбонатних включень розміром 0,5-10 мм, залізистих – 0,5-5 мм та зерен кварцу розміром 0,5-3 мм. Загальний залишок на ситі 0,5 мм становив 0,7 %, у тому числі карбонатних – 0,52 %.

За результатами диференціально-термічного аналізу на кривій нагрівання досліджуваної сировини спостерігались термічні ефекти, що відносяться до процесів виділення адсорбційної води (150 °С) і міжпакетної води (220 °С); видалення структурної води з глинистого мінералу майже до повного руйнування решітки (560 °С); поліморфного перетворення кварцу (580 °С); втрати залишків гідроксильної води (700 °С) і дисоціації карбонатів кальцію (820 °С).

Рентгенофазовий аналіз полімінеральної глини проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0 (Burevisnuk) з двома щілинами Соллера, з відфільтрованим  $CuK\alpha$  – випромінюванням з нікелевим фільтром [8]. Дифракційна картина легкоплавкої глини, форма та інтенсивність піків свідчать про достатню кристалічність фаз, які містяться у матеріалі. Однак незначне гало при 20° можна пояснити тим, що разом з кристалічною речовиною в сировині присутня і дисперсна, аморфізована складова. В матеріалі присутній  $SiO_2$ , що представлений кварцем, за інтенсивністю піків можна стверджувати, що дана форма кварцу є основною фазою у матеріалі. Також присутній кварц і з дещо меншими параметрами елементарної кристалічної ґратки. У складі легкоплавкої глини присутній також  $Al_2O_3$ , що існує у формі корунду. Окрім оксидів кремнію та алюмінію присутні достатньо інтенсивні піки СаО. Таким чином, можна заключити, що за наявності кристалічних речовин, легкоплавка глина має чотири основні фази.

Висушену глину подрібнювали щоківий дробарці та просівали крізь сито з розмірами осередків 0,63 мм. Добавки відходів вуглезабагачення просіювали крізь сито з розмірами комірки 2,5 мм. Формування зразків відбувалося пластичним способом. Отримували циліндрики діаметром та висотою 50 мм. Добавку, що вигоряє, до складу мас вводили в кількості 20 % за об'ємом. Виготовлені зразки спочатку були висушені на повітрі, потім у сушильній шафі при 100 °С. Висушені вироби випалювали в лабораторній електропечі в межах 900-1100 °С з ізотермічною витримкою 1 год. Фізико-механічні властивості випалених виробів визначали за стандартною методикою [3].

У ході приготування маси та виготовлення дослідних зразків виявлено, що введення добавки відходів вуглезабагачення впливає на технологічні властивості шихти та на експлуатаційні властивості випалених матеріалів. На рис. 1 та в таблиці 1 наведені основні фізико-хімічні параметри отриманих керамічних зразків.

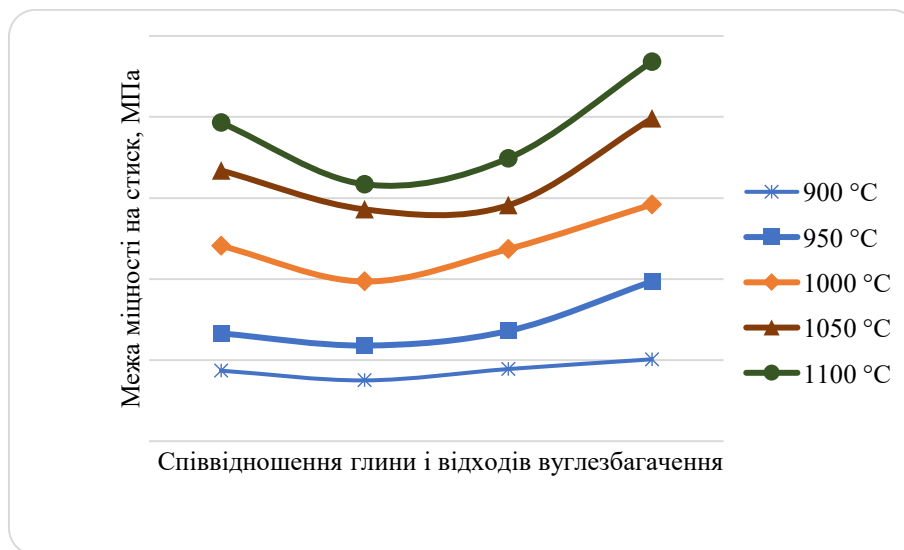


Рис. 1. Залежність міцності отриманих керамічних зразків різного складу від температури випалення

Таблиця 1

**Основні фізико-хімічні параметри отриманих керамічних зразків**

Склад мас	Температура випалу, °С	Середня щільність, г/см <sup>3</sup>	Усадка, %	Водопо-глинання, %
1	2	3	4	5
Глина 100 %	900	1,43	7,1	16,8
	950	1,44	7,5	14,8
	1000	1,46	7,9	12,5
	1050	1,45	8,7	10,1
	1100	1,49	8,9	9,5

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5
95 % глини + 5 % відходів вуглезбагачення	900	1,51	6,5	14,8
	950	1,52	6,9	12,3
	1000	1,54	7,2	11,9
	1050	1,55	7,7	10,9
	1100	1,58	7,9	9,7
90 % глини + 10 % відходів вуглезбагачення	900	1,53	6,5	12,8
	950	1,56	6,9	11,9
	1000	1,56	6,2	10,7
	1050	1,57	7,1	9,3
	1100	1,59	7,7	8,6
80 % глини + 20 % відходів вуглезбагачення	900	1,85	4,4	10,4
	950	1,87	4,2	9,7
	1000	1,89	5,1	7,3
	1050	1,92	5,5	5,8
	1100	1,94	5,9	4,9

Дослідження проводилось в рамках ініціативної теми «Керамічні матеріали на основі мінеральної сировини Київського регіону» (Державна реєстрація 0122U000523, дата реєстрації: 2022-01-23).

### Висновки

При оцінці придатності легкоплавкої місцевої сировини для виготовлення керамічної цегли необхідно керуватися комплексною оцінкою її властивостей таких як мінералогічний, хімічний склад та аналізувати вплив домішок на формування структури виробу після випалу з метою отримання необхідних фізико-технічних характеристик.

Аналіз літературних джерел показав, що актуальним є додавання до складу керамічної маси відходів вуглезбагачення для виготовлення високоефективних керамічних виробів.

Проведені дослідження випалення отриманих зразків при температурах 1000 – 1100 °С показали, що відходи вуглезбагачення сприяють поліпшенню пористості структури виробів при цьому знижується водопоглинання керамічних виробів. Ці фактори свідчать про підвищення однорідності мікропор за розмірами та поліпшення фізико-механічних показників керамічної цегли.

Вирішення поставленого завдання дозволить створювати високоякісні будівельні матеріали, які володіють високою звуко- та теплоізоляційною здатністю на основі низькосортних полімінеральних глинистих порід, що забезпечить залучення у виробництво величезних ресурсів місцевої сировини. Використання відходів вуглезбагачення в якості домішки при виробництві керамічної цегли дає можливість вирішувати одну з найважливіших екологічних задач сьогодення – утилізацію відходів виробництва, що безумовно зменшує навантаження на довкілля та сприяє поліпшенню екологічного стану регіону.

### Література

1. Manoj Dole. Ceramic Technology Diploma&Engineering MCQ. Objective question answers/Manoj Dole. – India, 2021. – 107p.
2. Zaccaron, A., Souza, de V., Nandia Marcelo Dal Bó, Arcarova, S., Bernardinac A. M. The behavior of different clays subjected to a fast-drying cycle for traditional ceramic manufacturing// Journal of King Saud University - Engineering Sciences. 2022. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2022.05.003>
3. Керамічні матеріали на основі відходів вугільної промисловості : монографія / [Г. В. Лісачук, Л. П. Щукіна, О. Ю. Федоренко, В. В. Цовма]. – Харків : НТУ «ХПІ», 2016. – 140 с.
4. Jamal Eldin F.M.Ibrahim, Tihtih, M., Gömze, L. A., Environmentally-friendly ceramic bricks made from zeolite-poor rock and sawdust// Construction and Building Materials, 2021. – Volume 297. – P.123715. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123715>
5. Шестаков В.Л. Технологія керамічних стінових і облицювальних матеріалів: Навчальний посібник/ Шестаков В.Л. – Рівне: УДУВГіП, 2002. – 243с.
6. Gömze, L. A., Gömze, L. N., Kurovics, E., Benedek, G. Conventional Brick Clays as a Challenge of Materials Science – New Explanation of Drying Sensitivities/ IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Volume 613, 5th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, Miskolc-Lillafüred, Hungary. – DOI: 10.1088/1757-899X/613/1/012005
7. Terzića, A., Pezo, L., Mitić, V. V. Optimization of drying through analytical modeling: clays as bonding agents in refractory materials// Ceramics International. – 2016. – Volume 42(5). – P. 6301-6311. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.018>.
8. Спасьонова Л.М., Суббота І.С., Готорук А.Є. Використання золошлакових відходів теплоелектростанцій для виробництва будівельної кераміки// Вчені Записки Таврійського національного

#### References

1. Manoj Dole. Ceramic Technology Diploma&Engineering MCQ. Objective question answers/ Manoj Dole. – India, 2021. – 107p.
2. Zaccaron, A., Souza, de V., Nandia Marcelo Dal Bó, Arcaroa, S., Bernardinac A. M. The behavior of different clays subjected to a fast-drying cycle for traditional ceramic manufacturing// Journal of King Saud University - Engineering Sciences. 2022. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2022.05.003>
3. Keramichni materialy na osnovi vidkhodiv vuhilnoi promyslovosti : monohrafiia / [H. V. Lisachuk, L. P. Shchukina, O. Yu. Fedorenko, V. V. Tsovma]. – Kharkiv : NTU «KhPl», 2016. – 140 s.
4. Jamal Eldin F.M.Ibrahim, Tihtih, M., Gömze, L. A. Environmentally-friendly ceramic bricks made from zeolite-poor rock and sawdust// Construction and Building Materials. – 2021. – Volume 297. – P.123715. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123715>
5. Shestakov V.L. Tekhnolohiia keramichnykh stinovykh i lytsiuvalnykh materialiv: Navchalnyi posibnyk/ Shestakov V.L. – Rivne: UDUVHiP, 2002. - 243s.
6. Gömze, L. A., Gömze, L. N., Kurovics, E., Benedek, G. Conventional Brick Clays as a Challenge of Materials Science – New Explanation of Drying Sensitivities/ IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Volume 613, 5th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, Miskolc-Lillafüred, Hungary. – DOI: 10.1088/1757-899X/613/1/012005
7. Terzića, A., Pezo, L., Mitić, V. V. Optimization of drying through analytical modeling: clays as bonding agents in refractory materials. Ceramics International. – 2016. – Volume 42(5). – P. 6301-6311. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.018>.
8. Spasonova L.M., Subbota I.S., Hotoruk A.Ie. Vykorystannia zoloshlakovykh vidkhodiv teploelektrostantsii dlia vyrobnytstva budivelnoi keramiky// Vcheni Zapysky Tavriiskoho natsionalnoho universytetu imeni V.I. Vernadskoho. – 2023. – Tom 34 (73), № 6. – S.199-208. <https://tech.vernadskyjournals.in.ua/34-73-6>