

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»



ПРИСЯЖНА ЛАРИСА ВАСИЛІВНА

УДК 666.7(477)

**РЕСУРСО- ТА ЕНЕРГООЩАДНА ТЕХНОЛОГІЯ КЛІНКЕРНИХ
КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис. Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник

доктор технічних наук, професор
Федоренко Олена Юріївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, старший науковий
співробітник
Логвінков Сергій Михайлович,
Харківський національний економічний
університет імені Семена Кузнеця,
професор кафедри природоохоронних
технологій, екології та безпеки життєдіяльності;

кандидат технічних наук, доцент
Хоменко Олена Сергіївна,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-
технологічний університет», м. Дніпро,
доцент кафедри технології кераміки, скла та
будівельних матеріалів.

Захист відбудеться «12» травня 2021 р. о 12:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитися в науково-технічній бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розісланий «29» березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Керамічні клінкерні вироби посідають найвищу сходинку серед керамічних будівельних матеріалів завдяки довговічності, екологічності, різноманіттю форм, кольорів і декорів. Втім їх виробництво є одним з найбільш матеріало- та енергоємних. Останнім часом для стабільної роботи українських виробників клінкерної кераміки критичними стали два фактори, що обумовлюють їх слабку позицію вітчизняної продукції на світовому ринку: обмеженість ресурсів якісних клінкерних глин та висока вартість енергоносіїв.

В умовах сьогодення стабільно функціонувати та успішно конкурувати в ринковому середовищі здатні лише підприємства із сучасним устаткуванням та збалансованим технологічним процесом. Вітчизняні виробники мають адаптувати традиційну технологію до теперішніх реалій. Для цього потрібно розширити сировинну базу за рахунок залучення у виробництво широко розповсюджених і практично невичерпних ресурсів некондиційної полімінеральної глинистої сировини (НПГС) і промислових відходів. Удосконалення технології керамічних клінкерних виробів має спиратись на науково обґрунтований підхід до розробки рецептур і технологічних параметрів виробництва, здатних інтенсифікувати процеси спікання та фазоутворення клінкерної кераміки. Це дозволить знизити енерговитрати на основних технологічних операціях, підвищити ефективність виробництва та скоротити собівартість продукції.

Все вищезначене відбиває сенс актуальної науково-практичної задачі, спрямованої на розробку технологічних принципів раціонального використання мінеральних ресурсів і енергоносіїв та створення на їх основі ресурсо- і енергоощадної технології клінкерних керамічних матеріалів різного функціонального призначення згідно існуючих будівельних норм.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» згідно плану держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: «Дослідження можливості створення кераміки з покриттями на основі техногенної сировини» (№ 0111U002277); «Створення малоенергоємних екологічно орієнтованих високоресурсних керамічних матеріалів» (ДР№ 0115U000537); «Розробка складів для створення вискоефективних неметалічних матеріалів з використанням структурно-фазового моделювання та енергозберігаючих технологічних процесів» (ДР№ 0117U004888) та господарчо-договірної теми «Розробка технології клінкерної цегли на основі глин Лужківського родовища», в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розробка рецептур керамічних мас на основі полімінеральної глинистої сировини і відходів промисловості та опрацювання технологічних параметрів виготовлення клінкерної цегли широкої кольорової гама в умовах енергоощадного виробництва.

Для досягнення зазначеної мети поставлені та вирішені наступні задачі:

- аналіз досвіду виробництва клінкерних керамічних виробів, визначення напрямків удосконалення технології і резервів енергоощадження;
- аналіз потенціальної сировинної бази виробництва клінкерної керамічної

цегли, визначення особливостей спікання некондиційної глинистої сировини у взаємозв'язку з її складом, визначення критеріїв придатності техногенних матеріалів з урахуванням особливостей технології;

– дослідження промислових відходів різного походження, встановлення їх функціональної ролі при корегуванні технологічних властивостей сировинних сумішей на основі НППС, визначення впливу техногенних інтенсифікаторів спікання та фазоутворення на процеси формування керамічного клінкеру при зниженій температурі випалу та властивості клінкерної цегли;

– розробка рецептур мас та технологічних параметрів виробництва клінкерної цегли різного призначення, які забезпечать отримання високоякісних виробів широкої кольорової гами в умовах енергоощадного виробництва;

– визначення закономірностей процесів фазо- і структуроутворення, а також особливостей формування кольоротвірних фаз, що визначають колір клінкерних керамічних виробів залежно від окисно-відновлювальних умов випалу.

Об'єкт дослідження – процеси спікання та фазоутворення клінкерної кераміки у взаємозв'язку з експлуатаційними властивостями виробів.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності формування фазового складу і структури та особливості кольороутворення клінкерної цегли в умовах енергоощадного виробництва.

Методи дослідження. Фізико-хімічні розрахунки в системах фазоутворюючих оксидів здійснювали згідно положень фізичної хімії силікатів. Для дослідження хіміко-мінерального складу сировини та визначення структурно-фазових особливостей керамічних матеріалів застосовували комплекс взаємодоповнюючих методів аналізу (хімічний, рентгенофазовий, диференційно-термічний, оптичний та електронно-мікроскопічний). Технологічну придатність сировини визначали згідно вимог ДСТУ Б В.2.7-60-97, ДБН В.14-1.01-97. Для обробки даних при розробці мас використовували методи математичної статистики та планування експерименту. Властивості зразків керамічного клінкеру визначали згідно ДСТУ Б В.2.7-42, ДСТУ Б В 2.7-118, ГОСТ 8462-85, ДСТУ Б В.2.7-245-2010. Дослідження проводили з використанням обладнання кафедри, а також устаткування ТзОВ «Керамейя» (м. Суми), ПАТ «Веско» (Дружківка), УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного (м. Харків), ПРАТ «Харківський плитковий завод», Інституту монокристалів НАН України (м. Харків).

Наукова новизна результатів роботи. Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість отримання за енергоощадною технологією клінкерних керамічних матеріалів на основі низькосортних полімінеральних глин за рахунок науково обґрунтованого використання техногенних матеріалів як інтенсифікаторів спікання, структуро- та фазоутворення. Вперше:

– досліджено особливості спікання різних видів НППС та визначені ознаки хімічного складу різних за характером спікання полімінеральних глинистих матеріалів: неспікливих в інтервалі температур 1050–1150°C ($Al_2O_3/SiO_2 = 0,11 \div 0,16$; $Al_2O_3/\Sigma RO + R_2O + Fe_2O_3 < 1,0$; $\Sigma RO + R_2O + Fe_2O_3 = 8,9 \div 14,5$; $RO/R_2O = 0,8 \div 1,5$; $K_2O/Na_2O \geq 3,0$) та схильних до деформації при випалі в інтервалі температур

1050–1100°C ($\text{Al}_2\text{O}_3/\Sigma\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 1$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,13\div 0,21$; $\Sigma\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3 = 8,3\div 12,2$; $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} = 0,78\div 2,5$; $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 2,8$);

– досліджено широке коло техногенних матеріалів та визначена їх роль у формуванні клінкерної кераміки: як інтенсифікаторів спікання (польовошпатвмісні), активаторів фазоутворення (глиноземвмісні), стимуляторів розширення спеченого стану (алюмосилікатні). За результатами оцінки флюсуючої здатності польовошпатвмісних відходів встановлені критерії їх вибору за характеристиками розплаву: кількість розплаву ≥ 50 %, в'язкість $10^{3,7}\div 10^{4,5}$ Па·с, поверхневий натяг $0,26\div 0,29$ Н/м, що є умовою отримання клінкерної кераміки за зниженої температури випалу (до 1100°C);

– сформульовані технологічні принципи проектування складу сировинних сумішей на основі некондиційної полімінеральної глинистої сировини, які полягають у корегуванні їх складу з використанням техногенної сировини для досягнення необхідного вмісту та співвідношень оксидів ($\Sigma\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9\div 15$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,3\div 0,35$; $\Sigma\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2/\Sigma\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,5\div 7,5$; $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} = 0,2\div 0,5$; $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} 3,0\div 4,0$), що забезпечує отримання виробів з високощільною структурою ($W = 0,5\div 4,5$ %) та підвищеною міцністю ($\sigma_{\text{ст}} = 30\div 70$ МПа, $\sigma_{\text{зг}} = 6\div 12$ МПа);

– встановлено закономірності структуро- та фазоутворення клінкерної кераміки в умовах енергоощадного випалу: в інтервалі температур 1000–1050 °С відбувається утворення фаз муліту, герциніту, геденбергіту, які армують склофазу і підвищують міцність клінкерної цегли. При цьому кількість залишкової аморфної фази не перевищує 20-22%;

– визначені фізико-хімічні закономірності кольороутворення виробів у взаємозв'язку з їх складом і атмосферою випалу; окреслені межі варіювання співвідношень фазоутворюючих оксидів для формування комплексу кольоротвірних фаз і отримання виробів базової палітри кольорів клінкерної кераміки: коричневого (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, брауніт $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6\text{SiO}_{12}$, гаусманіт $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$, герциніт $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$), теракотового (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, геденбергіт $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), бежевого (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, геденбергіт $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) та жовтого (рутил TiO_2).

Практичне значення результатів. Визначено умови ефективного використання низькосортних полімінеральних глин і багатотоннажних промислових відходів в технології клінкерної цегли, що забезпечує розширення сировинної бази виробництва та зниження собівартості продукції. Залучення альтернативної сировини виключає сировинну залежність вітчизняних підприємств.

Визначені особливості пластичного формування виробів з мас на основі НПГС: розроблені маси характеризуються домінуючим розвитком повільних еластичних деформацій, здатних компенсувати напруги, які виникають при формуванні брусу, що склало підстави для використання напівжорсткої екструзії.

Нові рецептури мас (Патенти України № 94329, № 94328) і технологічні параметри виробництва клінкерної цегли склали підґрунтя для розробки ресурсо- та енергоощадної технології, яка забезпечує виготовлення виробів високої марочності (М 300-700) відповідно до ДСТУ Б В 2.7.-245:2010. Запропоновані технологіч-

ні рішення дозволяють зменшити витрати природного газу за рахунок формування виробів методом напівжорсткої екструзії і зниження температури випалу на $50\div 100$ °С. Розробка технології виробництва клінкерної цегли при використанні як основної сировини відходів вуглевидобування (95 %) забезпечує отримання якісних виробів зі зниженою собівартістю та сприятиме утилізації багатомільйонних техногенних утворень.

Визначені технологічні умови забезпечення нормативного рівня властивостей виробів за енергоощадних умов виробництва. Розробки пройшли дослідно-промислові випробування на лінії ТзОВ «Керамейя», де впроваджені у виробництво стінової клінкерної цегли і бруківки. Вироби, отримані з використанням розроблених рецептур і технологій, не поступаються якістю продукції відомих брендів (*Feldhausklinker, Vandersanden, Terca Wienerberger, Roben*) і є в 1,5-2 рази дешевшими, що підвищує їх конкурентоздатність та зміцнює позиції вітчизняного виробництва на світовому ринку.

Результати досліджень впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при підготовці бакалаврів та магістрів за спеціальністю 05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

Особистий внесок здобувача. Усі положення, результати теоретичних та експериментальних досліджень, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз науково-технічної та патентної літератури; дослідження складу та властивостей природної та техногенної сировини; реалізація планованого експерименту для дослідження «склад–властивості»; математична обробка та аналіз результатів досліджень, підготовка та проведення дослідно-промислових випробувань клінкерних керамічних матеріалів. Постановка задач досліджень, аналіз та інтерпретація результатів та формулювання висновків здійснювались здобувачем спільно з науковим керівником. Внесок співавторів публікацій полягав в обговоренні результатів та підготовці статей і доповідей.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідались на Міжнародних науково-технічних і науково-практичних конференціях: «Сучасні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Харків, 2011), «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2011), «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2011, 2013, 2014), «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2013), «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2013, 2014, 2015), «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» (м. Мінськ, 2015), «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких і неметалевих матеріалів» та п'ятих наукових читаннях ім. А.С. Бережного (м. Харків, 2016), «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (м. Харків, 2019).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 24 наукових працях, серед них: 1 розділ в монографії, 9 статей у фахових наукових виданнях (в т.ч. 1 стаття у фаховому періодичному виданні, що індексується в наукометричній базі *Scopus*), 2 патенти України на корисну модель та 12 – у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертації становить 206 сторінок, з них: 41 рисунок, в т.ч. 7 рисунків на 7 окремих сторінках, 31 таблиця, в т.ч. 7 таблиць на 7 окремих сторінках, списку використаних джерел з 184 найменувань на 21 сторінці, 5 додатків на 15 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, узагальнено основні результати роботи, визначено їх наукову новизну та практичну значущість, зазначено внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації

У першому розділі проведено аналіз ринку та сучасного стану виробництва клінкерних керамічних матеріалів, представлено характеристики клінкерних виробів залежно від області застосування, розглянуті теоретичні передумови отримання щільноспечених керамічних матеріалів та фактори, що визначають процеси спікання та кольороутворення клінкерної кераміки. Визначені основні напрямки удосконалення технології шляхом зменшення виробничих енерговитрат на основних виробничих етапах, розширення кольорової гами виробів за рахунок впливу на їх забарвлення складу пічної атмосфери та залучення багатотоннажних промислових відходів на засадах наукового обґрунтування.

Суттєвий вклад в розвиток теоретичних основ і технології керамічного клінкеру внесли відомі науковці У. Д. Кінгері, Е. Краусе, П.А. Зем'ятчинський, Я.А. Соколов, І. І. Мороз, В.А. Кондратенко, А. С. Власов та ін. В наш час розвиток цього напрямку простежується в роботах українських вчених В.В. Колєди, О.С. Хоменко, І.Ф. Телющенко, І.В. Огороднік, Т.В. Ходаковської тощо.

В розділі також окреслено напрямки та сформульовано задачі досліджень щодо розробки ресурсо- та енергоощадної технології керамічного клінкеру з використанням низькосортної і техногенної сировини.

У другому розділі представлена інформація щодо природних і техногенних сировинних матеріалів, а також методів та обладнання, використаних при проведенні теоретичних і експериментальних досліджень.

Теоретичні дослідження, спрямовані на обґрунтування вибору техногенних інтенсифікаторів спікання, проводили згідно положень фізичної хімії силікатів. З використанням графо-аналітичних розрахунків в системах породоутворюючих оксидів визначали склад та властивості розплавів, що утворюються при нагріванні відходів в інтервалі температур випалу клінкерної кераміки.

Визначення складу та властивостей мінеральної сировини та промислових відходів проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-60-97 із залученням хімічного, петрографічного (МІН-8), рентгенофазового (ДРОН-3М), диференційно-термічного (СТА-409РС) методів аналізу. Радіаційні властивості техногенних відходів досліджували з використанням гама-спектрометричного аналізу на (СЕГ-001«АКП-С») згідно з ГОСТ 30108-94. Клас радіаційної безпеки відходів визначали за ДБН

В.14-1.01-97. Структурно-механічні характеристики глин і керамічних мас досліджували за методом Д. М. Толстого. Розробку складів клінкерної кераміки здійснювали із залученням симплекс-гратчастого планування. Залежності властивостей «склад маси – властивості зразків» визначали шляхом статистичної обробки експериментальних даних (*StatSoft*). Фізико-механічні та експлуатаційні властивості зразків керамічного клінкеру визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-42, ДСТУ Б В 2.7.-118, ГОСТ 8462-85, ДСТУ Б В.2.7-245-2010. Визначення характеристик колірності зразків проводили на спектрофотометрі *Chroma meter CR-410* Структурно-фазові особливості отриманого керамічного клінкеру досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопу *JSM-6390LV (Jeol)* в режимі вторинних електронів (пришвидшуюча напруга 15 кВ, ток зонду 20 нА). Рентгендифрактограми знімали на дифрактометрі ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням та нікелевим фільтром.

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень технологічних властивостей різних видів низькосортної полімінеральної глинистої сировини та широкого кола багатотоннажних відходів.

Дослідження мінерального складу проб різних проявів низькосортних полімінеральних глин Харківського, Полтавського та Сумського регіорусів показало, що всі матеріали належать до полімінеральних глин (містять комплекс глинистих мінералів: каолінит, монтморилоніт, гідрослюди, хлорит глинисті в різному співвідношенні) з домішками польових шпатів 2–6 %, кварцу 15–45 % та кальциту (до 10–12 %). Крім того глини Харківського регіорусу містять опоку (4–12 %) та глауконіт (2–3 %), а глини Полтавського регіорусу відрізняються наявністю рогової обманки (3–5 %). При цьому в дослідних глинистих матеріалах співвідношення глинистої та неглинистої складових змінюються в широких межах (від 0,65 до 2,05).

Характеристика хімічного складу глинистої сировини надана в табл.1. Положення фігуративних точок дослідних глин на діаграмі Ш. Фогдта (рис. 1) свідчать про те, що вони не є придатними для виготовлення клінкерних керамічних матеріалів.

Таблиця 1 – Характеристика хімічного складу дослідних полімінеральних глин

Сировина	Співвідношення оксидів для верхнього та нижнього пластів				
	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\frac{\text{RO}}{\text{R}_2\text{O}}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$
Глини лужківські	0,13 (0,16)	0,71 (1,219)	14,48 (9,8)	1,52 (1,35)	2,94 (3,07)
Глина шестаківська	0,11 (1,13)	0,93 (1,04)	9,03 (9,38)	0,86 (0,44)	7,57 (0,52)
Глина хорольська	0,10 (0,12)	0,75 (0,82)	10,35 (10,96)	2,34 (1,95)	2,76 (1,49)
Глина кобелякська	0,12 (1,16)	1,13 (0,92)	8,27 (11,76)	0,91 (2,44)	0,41 (0,32)
Верхньосироватська глиниста сировина:					
- жовтий суглинок	162	0,888	12,18	2,063	1,989
- глина темно-бура	0,219	1,297	10,53	0,759	2,167
- глина червоно-бура	0,207	1,179	11,05	0,868	2,046
- глина сіра	0,224	1,339	10,47	0,874	1,840
Верхній пласт – 0,7-4,0 м, нижній пласт – 6,0-10,0 м					

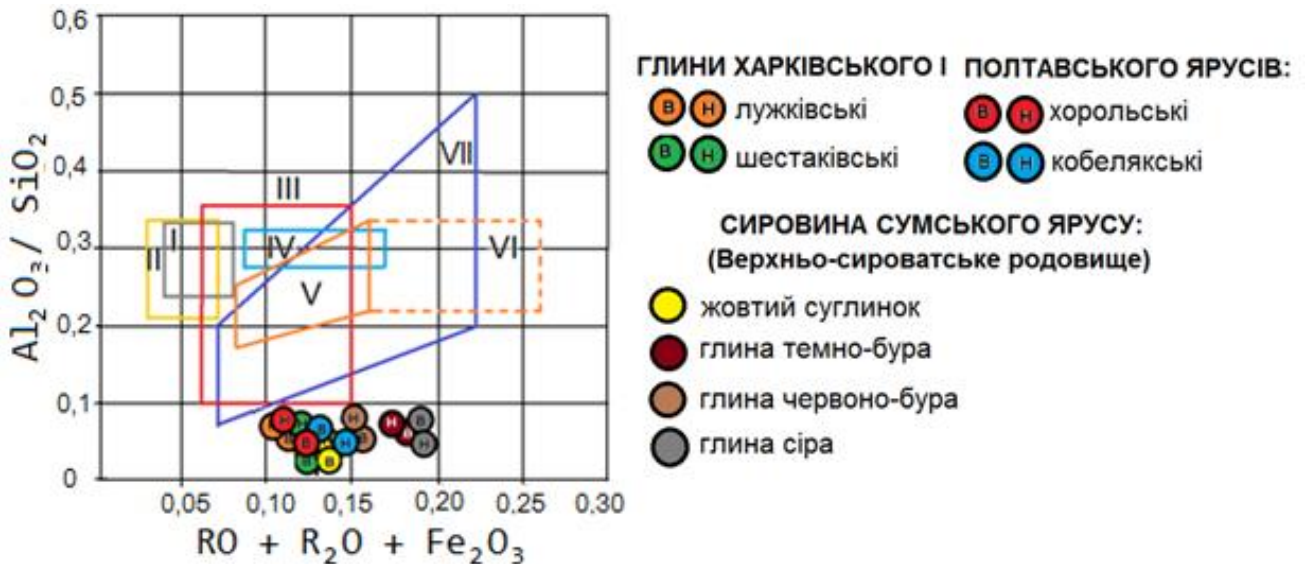


Рисунок 1 – Положення дослідної глинистої сировини на діаграмі Ш. Фогда: I – кам'яна кераміка, плитка для підлоги; II – жовта клінкерна цегла; III - червона клінкерна цегла; IV – порожнисті плити; V – черепиця з карбонатних глин; VI – черепиця з червоновипальних глин; VII – будівельна цегла.

Експериментально визначено технологічні властивості глинистої сировини згідно класифікації за ДСТУ Б В.2.7-60-97. Встановлено, що глини Харківського регіоярису (Лужківського та Шестаківського родовищ) відносяться до грубодисперсної, кислої, помірнопластичної тугоплавкої сировини, з високим вмістом барвних оксидів ($Fe_2O_3 = 4,34-5,95$ мас. %), яка є середньо- та високочутливою до сушки, неспікливою і при випалі за температури $1100\text{ }^\circ\text{C}$ утворює керамічний камінь з водопоглинанням $W=10,72\%$.

Натомість глиниста сировина Полтавського регіоярису (Хорольського та Кобелякського родовищ) і Сумського регіоярису (Верхньосироватського родовища) є низькодисперсними, кислими середньо- та помірно пластичними, легкоплавкими, переважно високочутливими до сушки, відносяться до глинистих матеріалів низькотемпературного спікання із занадто вузьким інтервалом спеченого стану ($20-30\text{ }^\circ\text{C}$) та схильні до високотемпературної деформації. Отже, дослідження показали, що жоден з вказаних полімінеральних глинистих матеріалів за характеристиками спікання не відповідає вимогам технології керамічного клінкеру, а тому розглядався як низькосортна сировина.

Зважаючи на багатокomпонентність мінерального складу дослідної глинистої сировини аналіз технологічних властивостей проводили за характерними співвідношеннями оксидів, які, на наш погляд визначають здатність глин утворювати щільноспечений керамічний матеріал. Встановлено, що глиниста сировина, неспіклива за температур $1050-1150\text{ }^\circ\text{C}$, характеризується наступними ознаками хімічного складу: $\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3=8,9\div 14,5$; $Al_2O_3/SiO_2=0,11\div 0,16$; $Al_2O_3/\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3 < 1,0$; $RO/R_2O = 0,8\div 1,5$; $K_2O/Na_2O \geq 3,0$. Натомість глинисті матеріали низькотемпературного спікання, які мають завузький інтервал спеченого стану та схильні до деформації при випалі у вищевказаному температурному інтервалі, ці ознаки є такими: $\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3 = 8,3\div 12,2$; $Al_2O_3/SiO_2 = 0,13\div 0,21$; $Al_2O_3/\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3 \geq 1,0$; $RO/R_2O = 0,78\div 2,1$; $K_2O/Na_2O \leq 2,8$;

З урахуванням вищевикладеного зроблено припущення щодо можливості корегування властивостей некондиційних глин з використанням техногенних матеріалів, здатних інтенсифікувати спікання, активувати фазоутворення та стимулювати розширення інтервалу спеченого стану. Тому в подальшому досліджено різні за складом та походженням багатотоннажні промислові відходи: високо глиноземні, алюмосилікатні, органо-мінеральні та польовошпатвмісні. Для дослідних промислових відходів визначено хімічний та мінеральний склад, досліджено процеси, що супроводжують їх нагрівання та визначено склад продуктів випалу. Такий підхід дозволив визначити роль кожного з техногенних матеріалів стосовно їх використання в технології керамічного клінкеру (рис. 2).

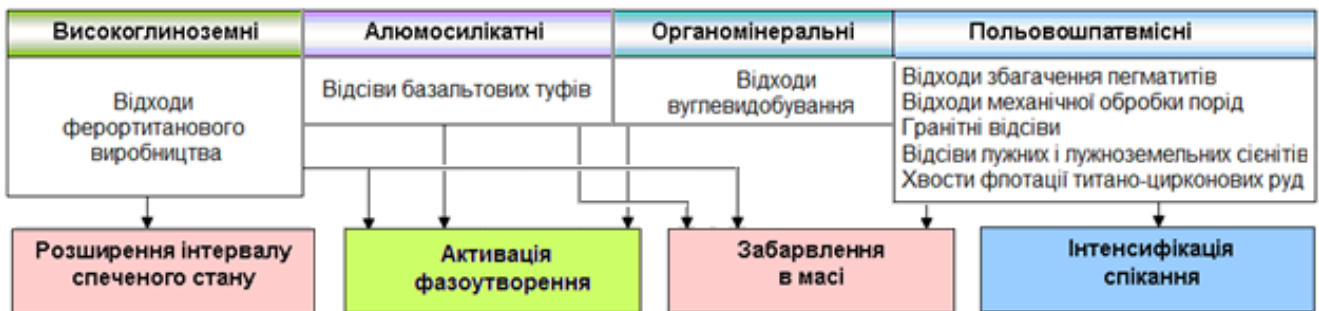


Рисунок 2 – Досліджена техногенна сировина та її роль у формуванні керамічного клінкеру

Слід зазначити, що більшість дослідних відходів не потребує додаткового подрібнення перед використанням в технології клінкерних керамічних матеріалів, про що свідчать результати визначення гранулометричного складу проб. Натомість для використання відходів феротитанового виробництва та вуглевидобування необхідним є введення до складу виробничої лінії подрібнювального та помольного обладнання.

Визначним принципом при виборі інтенсифікаторів спікання для отримання щільноспечених керамічних виробів з неспікливих глин є здатність матеріалів утворювати достатню кількість розплаву, властивості якого мінімізують ризики високотемпературної деформації при випалі клінкерних керамічних виробів. Для порівняльної оцінки ефективності використання техногенних інтенсифікаторів спікання проведені графо-аналітичні дослідження в системах оксидів, які входять до складу пороудоутворюючих мінералів, та визначені кількісні та якісні характеристики розплавів, що мають утворюватись при заданій температурі випалу (табл. 2).

Отримані дані свідчать про ефективність використання відходів збагачення пегматитів (Лозуватське родовище), відсівів лужних сієнітів (Старокримське родовище) та лужноземельних сієнітів (Чердаклінське родовище) як інтенсифікаторів спікання мас на основі неспікливих глин. Експериментальне підтвердження отриманих даних дозволило визначити критерії вибору флюсуючих компонентів мас для отримання в умовах енергоощадного виробництва (температура випалу до 1100 °С) щільноспечених матеріалів без ознак високотемпературної деформації, а саме: кількість розплаву $Q \geq 50 \%$, в'язкість $\eta = 10^{3.7} \div 10^{4.5}$ Па·с, поверхневий натяг $\sigma = 0,26 \div 0,29$ Н/мм².

Таблиця 2 – Розрахункові властивості розплавів польвошпатвмісних відходів за температури 1100 °C і 1150 °C

Властивості розплавів	Відсіви каранських гранітів	Відходи механічної обробки гранітів*	Відсіви лужних сіенітів	Відсіви лужно-земельних сіенітів	Відходи збагачення пегматитів	Відходи флотації титано-цирконових руд
Кількість Q, %	45,7/66,0	46,1/63,0	54,8/65,6	90,1/97,3	80,4,2/98,0	57,4/61,5
В'язкість, Па·с (lgη)	5,06/4,33	4,98/4,21	4,35/3,75	3,90/3,66	4,23/3,70	3,95/2,86
Поверхневий натяг σ, Н/мм ²	0,281/0,282	0,275/0,276	0,292/0,294	0,260/0,262	0,277/0,278	0,290/0,291
*Граніти Капустянського та Межиріченського родовищ						

Враховуючи можливість підвищеної природної радіоактивності гранітоїдів, зокрема гранітів та сіенітів, проведено дослідження радіаційних властивостей відходів, які показали, що більшість техногенних матеріалів відносяться до 1 класу радіаційної безпеки і можуть без обмежень використовуватись для виготовлення будівельних матеріалів. Виключення становлять флотаційні хвости титано-цирконових руд, які за величиною ефективної питомої активності природних радіонуклідів перевищують норму ($A_{\text{еф}} < 350$ Бк/кг). Тому їх використання слід обмежити виготовленням матеріалів для промислового і дорожнього будівництва.

У четвертому розділі представлені результати розробки сировинних композицій і технологічних параметрів енергоощадного виробництва клінкерних керамічних виробів. При проектуванні складу сировинних композицій виходили з припущення щодо можливості корегування властивостей некондиційних глин за рахунок введення визначеної кількості техногенних матеріалів, що виконують певну роль (див. рис. 1), задля максимального наближення до області, яка окреслює вміст оксидів у високоякісних клінкерних глинах (рис. 3).

Вид відходів, які використовували для модифікування мас, та кількість добавки визначали з урахуванням їх хімічного складу. Для перевірки дієвості запропонованого підходу зразки, виготовлені з використанням спроектованих сировинних композицій, випалювали в інтервалі температур 1025-1125 °C. Це дозволило більш точно встановити раціональну кількість добавки, а також мінімальну температуру випалу, за якої отримані матері-

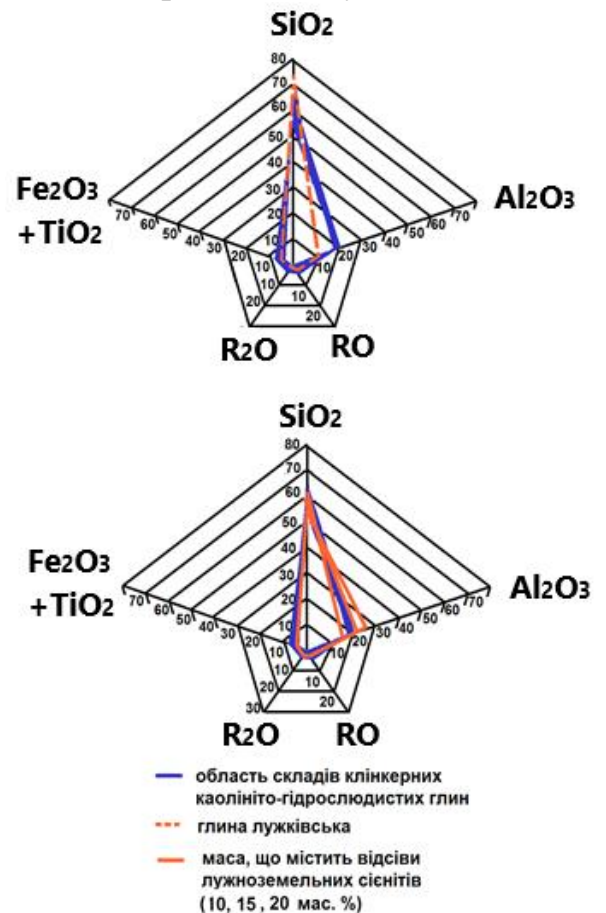


Рисунок 3 – Приклад проектування складу мас шляхом корегування вмісту оксидів для отримання клінкерних керамічних виробів

али набувають заданого рівня спікання ($W=2\div 5\%$).

Як видно з рис. 4, який ілюструє приклад уточнюючого експерименту, введення 14-16 мас. % лужноземельного сієніту (Чердаклінське родовище) до складу маси на основі неспікливої лужківської глини дозволяє отримати щільноспечений матеріал з водопоглинанням в межах 2-5 %. Аналогічним чином отримано клінкерні керамічні вироби з використанням неспікливих шестаківських та хорольських глин і техногенних інтенсифікаторів спікання, зокрема відходів збагачення лозуватських пегматитів, відсівів старокримських і кальчикських сієнітів.

Для розширення інтервалу спеченого стану керамічних мас на основі легкоплавких полімінеральних глин використовували базальтові туфи та відходи вуглевидобування, що містять підвищену сумарну кількість оксидів Al_2O_3 і TiO_2 . Такий підхід дозволив отримати вироби без ознак перевипалу і деформації, та характеризувались водопоглинанням від 3 до 5,5 % в інтервалі температур 1030–1100 °С завдяки утворенню кристалічних фаз (муліту, герциніту та авгіту), температура плавлення яких становить 1820, 1440 і 1250 °С відповідно.

Встановлено, що за умови використання розробленого режиму випалу можливо використання відходів вуглевидобування як основної сировини при виготовленні клінкерних керамічних виробів. Запропоновано варіаційну технологічну схему (рис. 5), яка відображає особливості різних способів виробництва та демонструє їх переваги.

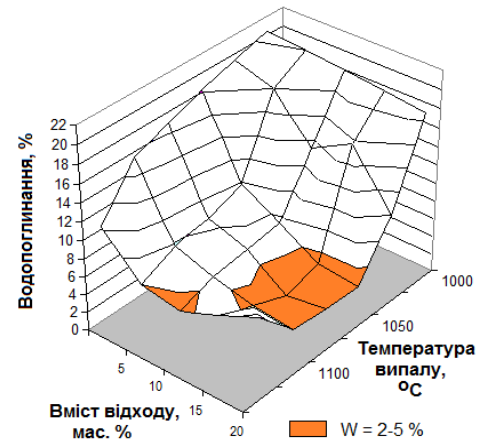


Рисунок 4 – Залежність водопоглинання зразків на основі лужківської глини від вмісту лужноземельного сієніту і

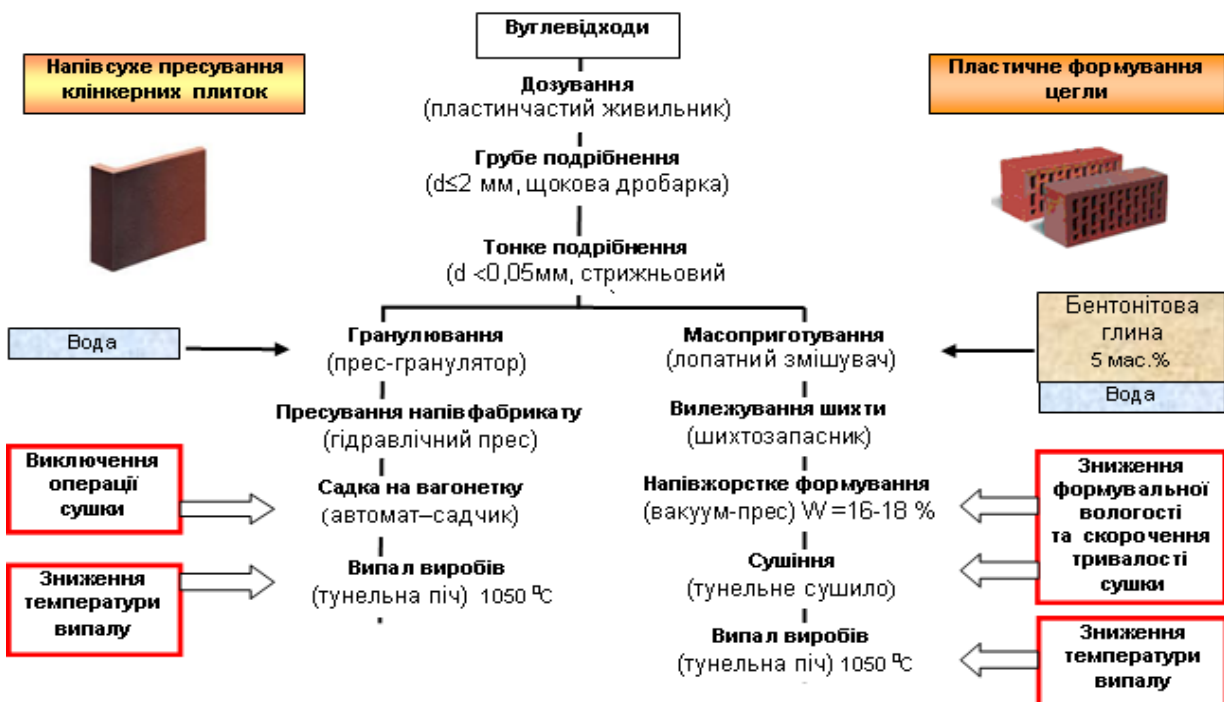


Рисунок 5 – Технологічна схема виробництва клінкерних керамічних матеріалів

Результати досліджень структурно-фазових особливостей зразків клінкерних матеріалів (рис. 6) свідчать про однорідність і щільність їх структури. Наявність окремих дрібних (5-8 мкм) замкнутих пор не впливає на морозостійкість. Мікрористалічні утворення із середніми розмірами 1×2 мкм, які можна побачити при збільшенні $\times 3000$, ідентифіковані як первинний муліт (рис. 6а) і герциніт (рис. 6б), що, враховуючи, особливості будови кристалів (ромбічна та кубічна сингонії відповідно), позитивно позначається на показниках міцності клінкерних керамічних матеріалів.

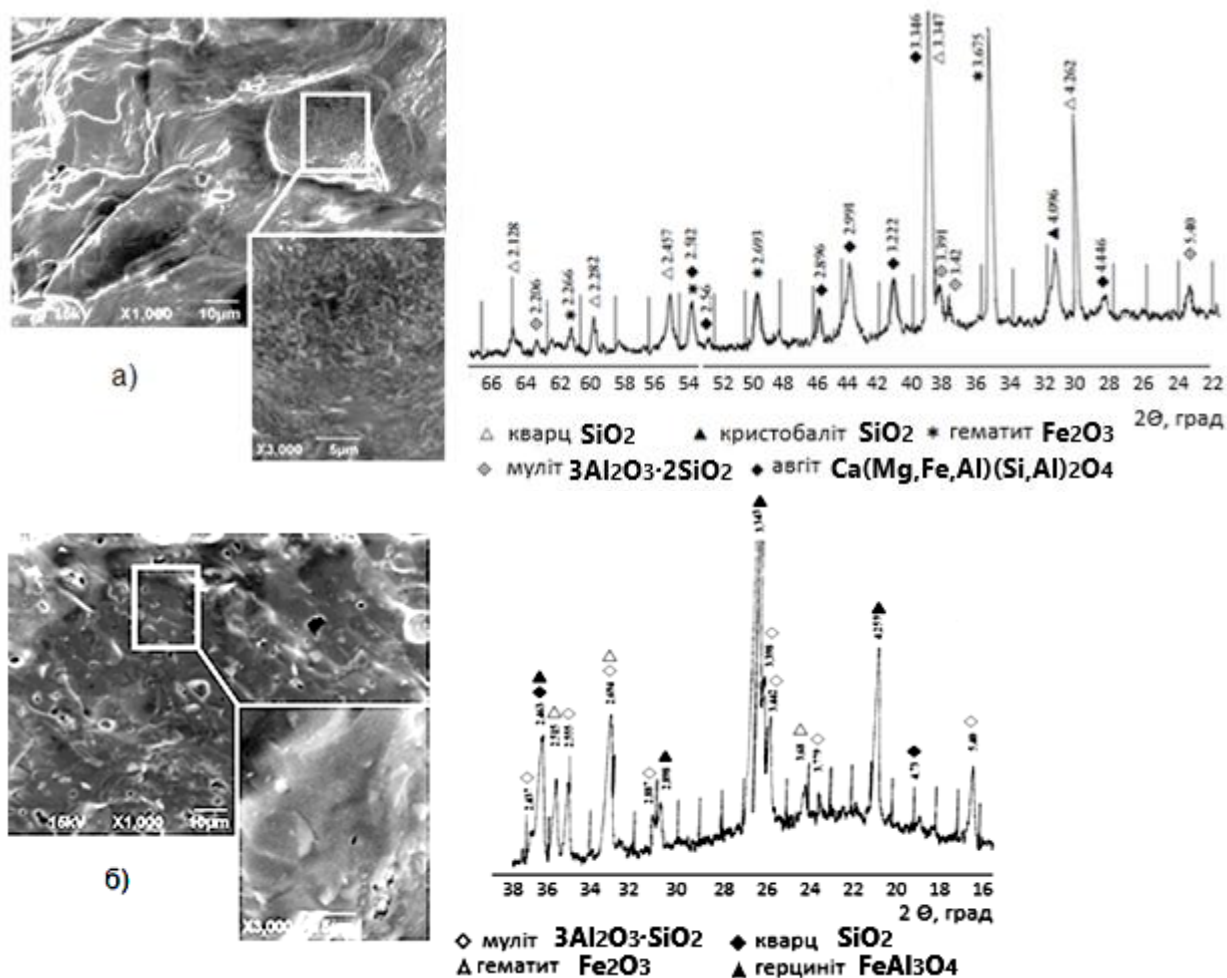








Рисунок 6 – Мікроструктура і якісний фазовий склад клінкерних керамічних матеріалів:
 а) зразок на основі кобелякської глини з добавкою 15 мас. % базальтового туфу;
 б) зразок на основі лужківської глини з добавкою 40 % відходу вуглевидобування.

Подальші дослідження спрямовано на розробку сировинних композицій для отримання клінкерних керамічних виробів базової гама. Враховуючи, що некондиційні полімінеральні глини є червоновипальними, оскільки містять значну кількість оксиду заліза, для отримання жовтих та бежевих виробів використовували світловипальну глину Артемівського родовища.

Аналіз характеристик колірності виробів, випалених в умовах окиснювального та відновлювального випалу у взаємозв'язку з їх хімічним та фазовим складом дозволив визначити вплив атмосфери випалу на фазовий склад та відтінки кольору виробів (табл. 3).

Таблиця 3 – Колір виробів залежно від співвідношень фазоутворюючих оксидів, атмосфери випалу та складу кольоротвірних фаз

Окиснювальний випал				Відновлювальний випал			
співвідношення фазоутворюючих оксидів*							
1	2	3	4	1	2	3	4
3,201	5,140	5,210	7,201	3,201	5,140	5,210	7,201
3,312	4,601	5,661	5,074	3,312	4,601	5,661	5,074
0,712	0,183	0,301	0,299	0,712	0,183	0,301	0,299
0,067	0,109	0,067	0,069	0,067	0,109	0,067	0,069
кольоротвірні фази							
–	рутил TiO ₂	гематит α-Fe ₂ O ₃	гематит α-Fe ₂ O ₃ , гаусманіт Mn ₃ O ₄	гематит α-Fe ₂ O ₃ (сліди)	рутил TiO ₂ , гематит α-Fe ₂ O ₃	гематит α-Fe ₂ O ₃ оксид заліза FeO	герциніт Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ гаусманіт Mn ₃ O ₄
Характеристики колірності та колір виробів за класифікацією RGB							
<i>Palle yellow</i>	<i>Gamboge</i>	<i>Terracota</i>	<i>Burnt umber</i>	<i>Beige</i>	<i>Dark goldanrod</i>	<i>Sepia</i>	<i>Dark brown</i>
							
*1) $Fe_2O_3 + FeO + Mn_2O_3 + Mn_3O_4$ 2) $\frac{Fe_2O_3 + Mn_2O_3}{FeO + Mn_3O_4}$ 3) $\frac{Fe_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO)}$ 4) $\frac{TiO_2}{(Al_2O_3 + CaO)}$							

Таким чином, в результаті узагальнення отриманих даних окреслено межі варіювання співвідношень фазоутворюючих оксидів для формування комплексу кольоротвірних фаз, необхідних для отримання бажаного кольору виробів.

У п'ятому розділі наведені результати дослідно-промислових випробувань розробок. Партія клінкерної цегли виготовлено на виробничій лінії ТзОВ «Керамейя» (м. Суми). За результатами випробувань отримані керамічні клінкерні вироби, які за існуючою класифікацією відносяться до клінкерної керамічної цегли з вертикальним розташуванням пустот: стінової (М300) і дорожньої (М300, М 400) і задовольняють за комплексом властивостей вимоги ДСТУ Б В 2.7-245-2010 «Вироби керамічні клінкерні. Технічні умови».

Впровадження розробок у виробництво дозволяє суттєво знизити собівартість продукції при зберіганні високих експлуатаційних характеристик виробів. Проведені техніко-економічні розрахунки показали, що стінова та дорожня клінкерна цегла, отримана з використанням розроблених сировинних композицій, є в 1,5–2,0 дешевше за аналогічні за якістю вироби провідних європейських брендів. Економічний ефект досягається за рахунок використання недефіцитної полімінеральної сировини замість якісних каолініто-гідрослюдистих глин, залучення багатотоннажних відходів виробництва та зниження температури випалу на 50–100 °С (до 1050 °С) порівняно з традиційним режимом випалу виробів в технології клінкерної цегли. Соціальний ефект від використання розробок полягає у раціональному використанні природних мінеральних ресурсів, утилізації техногенних відходів і, як наслідок, поліпшенні екологічного стану промислових регіонів країни.

В додатках представлено техніко-економічний аналіз ефективності використання розробок, надано патенти, акти впровадження у виробництво та навчальний процес, а також список публікацій за темою роботи.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну задачу по розробці рецептур і технологічних параметрів ресурсо- і енергоощадного виробництва клінкерних керамічних матеріалів широкої кольорової гами на основі системного вивчення некондиційних полімінеральних глин і техногенних матеріалів різного походження, закономірностей формування структури, фазового складу та кольороутворення клінкерної кераміки з комплексом високих експлуатаційних властивостей.

1. Проведено технологічну оцінку резервів енергозбереження у виробництві керамічних клінкерних виробів. Встановлено, що найбільш прийнятним технологічним рішенням є комплексне розв'язання проблеми за рахунок корегування формувальних та випальних властивостей керамічних мас для зменшення енерговитрат на етапах формування, сушки та випалу виробів. Визначено види промислових відходів, які здатні виконувати роль техногенних сировинних ресурсів. Визначено критерії придатності промислових відходів та доведена ефективність їх використання для інтенсифікації спікання, фазоутворення та забарвлення в масі керамічного клінкеру.

2. Проведено комплексні дослідження хіміко-мінерального складу і технологічних властивостей полімінеральних глин різних проявів. Встановлено, що використання в технології клінкерних керамічних виробів некондиційної глинистої сировини (неспікливої або схильної до високотемпературної деформації) вимагає корегування вмісту фазоутворюючих оксидів шляхом введення добавок, здатних знизити температуру спікання, розширити інтервал спеченого стану та забезпечити отримання виробів базової гами кольорів (коричневого, теракотового, помаранчевого, жовтого, бежевого).

3. Визначена роль різних за складом відходів (високоглиноземних титанвмісних, алюмосилікатних, органо-мінеральних, кварц-польовошпатових) при використанні в технології клінкерних керамічних виробів. За результатами досліджень радіаційних властивостей визначено відходи, які за рівнем радіаційної безпеки відносяться до 1 класу ($C_{\text{ef}} < 370$ Бк/кг) та можуть використовуватись без обмежень. Проведено порівняльну оцінку флюсувальної здатності відходів видобування гранітів, лужних та лужноземельних сієнітів, збагачення пегматитів та титано-цирконових руд. Досліджено процеси, що супроводжують високотемпературне нагрівання та здійснено аналіз продуктів випалу відсівів базальтових туфів, відходів вуглевидобування і феротитанового виробництва. Встановлена позитивна роль цих відходів як інтенсифікаторів фазоутворення, зокрема формування фаз муліту, герциніту та шпінелідів, наявність яких сприяє зміцненню матеріалів.

4. Показана перспективність використання відходів вуглевидобування як основної сировини при виготовленні клінкерної цегли за температури випалу 1050 °С. Розроблено варіативну технологічну схему виробництва клінкерної цегли на основі відходів вуглевидобування, яка передбачає виробництво за напівсухим та пластичним способами формування напівфабрикатів. З використанням термогравіметричних і дилатометричних досліджень процесу, що супроводжує

нагрівання відходів поточного виходу та відвальних порід вуглевидобування в інтервалі температур 20-1150 °С, розроблено режим випалу, який забезпечує отримання клінкерних керамічних виробів з високими фізико-механічними показниками ($\sigma_{\text{ст}}=95\text{--}120$ МПа, $\sigma_{\text{зг}}=15\text{--}20$ МПа) за найменших енерговитрат.

Розроблено технологічні принципи проектування складу сировинних сумішей на основі некондиційних полімінеральних глин і техногенних матеріалів, які дозволяють визначити необхідний вид та кількість добавок залежно від особливостей базової глинистої сировини для забезпечення відповідності складу якісних клінкерних глин. Встановлено взаємозв'язок «склад – структура – властивості» клінкерної кераміки та визначено технологічні умови забезпечення нормативного рівня властивостей виробів за енергоощадних умов виробництва: скорочено тривалість сушки за рахунок зниження формувальної вологості на 4–5 % та знижено температуру випалу (1050-1070 °С). Показано, що корегування складу некондиційних глин за рахунок введення до складу маси необхідної кількості відходів, що виконують певну функцію, поліпшує структурно-механічні властивості мас та дозволяє отримати якісні клінкерні керамічні вироби.

5. Досліджено процеси кольороутворення клінкерних керамічних виробів в умовах слабоокиснювального та відновлювального випалу. Визначено співвідношення фазоутворюючих оксидів та встановлено закономірності формування кольоротвірних фаз, що забезпечують отримання виробів різних відтінків кольорів основної гама клінкерних керамічних матеріалів: коричневого (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, брауніт $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6(\text{SO}_4)\text{O}_8$, гаусманіт $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$), теракотового (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, геденбергіт $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), бежевого (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, геден-бергіт $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) та жовтого (рутил TiO_2).

6. Розроблено склади сировинних сумішей, які забезпечують отримання клінкерної цегли широкої кольорової гама в умовах енергоощадного виробництва. Отримані з їх використанням вироби за існуючою класифікацією відносяться до клінкерної керамічної цегли з вертикальним розташуванням пустот: стінової (М300) і дорожньої (М300, М400, М 600) і задовольняють за комплексом властивостей вимоги ДСТУ Б В 2.7-245-2010. Результати досліджень свідчать про економічну доцільність залучення альтернативної глинистої і техногенної сировини у виробництво клінкерної цегли і високу конкурентоспроможність виробів, отриманих з їх використанням у порівнянні з аналогами.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Присяжна Л. В. Клінкерні керамічні матеріали на основі природної і техногенної сировини України: монографія / О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. П. Щукіна, Л. В. Присяжна. – Харків: ТОВ «Планета Прінт», 2018. – 185с.

Визначено теоретичні аспекти і технологічні принципи отримання клінкерних керамічних матеріалів з позицій ресурсо- та енергоощадження.

2. Присяжна Л. В. Технологічні аспекти підвищення якості клінкерних керамічних матеріалів / О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна //

Збір. наук. праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2011. – № 111. – С. 199–207.

Здобувачем розроблені маси з використанням відходів пегматитів для отримання світлозabarвлених клінкерних керамічних матеріалів.

3. Присяжна Л. В. Клінкерні керамічні вироби з використанням базальтових туфів / О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна, А. В. Токарев // Збір. наук. праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2012. – № 112. – С.238–243.

Здобувачем показана доцільність застосування базальтових туфів при виробництві керамічного клінкеру.

4. Присяжна Л. В. Технологічні принципи отримання керамічного клінкеру на основі важкоспівливої глинистої сировини / Л. В. Присяжна, О. Ю. Федоренко, С. С. Дьяков, А. Ю. Гопта // Збір. наук. праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2013. – № 113. – С.179–185.

Здобувачем розроблені склади мас для отримання керамічного клінкеру з використанням важкоспівливої глинистої сировини.

5. Присяжна Л. В. Технологія, структура та властивості керамічного клінкеру для брукування доріг / О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна // Збір. наук. праць Української державної академії залізничного транспорту. – Харків: УкрДАЗТ. – 2013. – Вип. 136. – С. 172–176.

Здобувачем встановлені особливості структури та фазового складу отриманих матеріалів у взаємозв'язку з їх фізико-механічними та експлуатаційними властивостями.

6. Присяжна Л. В. Енергоощадна технологія клінкерних керамічних виробів дорожнього призначення / О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна // Науковий вісник будівництва. – Х.: ХНУБА ХОТВ АБУ.– 2013 – Вип. 72. – С. 254–259.

Здобувачем розроблено параметри отримання дорожнього клінкеру з використанням як основної сировини відходів вугледобування.

7. Присяжная Л. В. Ресурсо- и энергосбережение при производстве клинкерных керамических материалов / Л. В. Присяжная, Е. Б. Дайнеко, О. Я. Питак // Экология и промышленность. –2016. – № 2(47). – С. 78 – 86.

Здобувачем виконані дослідження структурно-механічних властивостей керамічних мас, отриманих з використанням полімінеральних глин та відходів.

8. Присяжна Л. В. Розробка мас для отримання клінкерної кераміки широкої кольорової гама / О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Сер. Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХПІ».– 2016. – №. 22. – С.204 – 208.

Розроблені склади мас з використанням низькосортних неспівливих глин і техногенних матеріалів в якості плавнів для отримання клінкеру широкої кольорової гама.

9. Присяжная Л. В. Использование отходов добычи и переработки минерального сырья в качестве интенсификатора спекания в технологи плотнospечен-

ной кераміки / Е. Ю. Федоренко, М. И. Рыщенко, Л. В. Присяжная, Е. Б. Богданова // Экология и промышленность. – 2018. – № 1(54). – С. 98–106.

Розроблено склади мас з використанням відходів добування та обробки сієнітів, гранітів, пегматитів, титано-цирконових руд як інтенсифікаторів спікання у виробництві щільноспеченої будівельної кераміки

10. Prysiazhna L. Investigation of the physicochemical regularities of the color and phase formation processes of clinker ceramic materials / E. Fedorenko, L. Prysiazhna, S. Petrov, M. Chyrkina, O. Borysenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018 – № 96. – P. 58 – 65.

Встановлено фізико-хімічні закономірності фазоутворення клінкерної кераміки у взаємозв'язку з їх характеристиками колірності.

11. Пат. 94329 Україна, МПК С04В 33/00. Керамічна маса для виготовлення дорожнього клінкеру / Лісачук Г. В., Солонецький О. І., Федоренко О. Ю., Присяжна Л. В., Гопта А. Ю., Блудова І. І.; заявник і патентовласник НТУ «ХП». – № u201405603; заявл. 26.05.2014; опубл. 10.11.2014, Бюл. № 21. – 4 с.

Здобувачем розроблені склади мас для світло забарвленого дрожнього клінкеру з використанням відходів збагачення пегматитів та відходів виробництва феротитану.

12. Пат. 94328 Україна, МПК С04В 33/00. Керамічна маса для виготовлення стінового клінкеру / Рищенко М. І., Солонецький О. І., Федоренко О. Ю., Присяжна Л. В., Дьяков С. С., Стрельнікова О. А.; заявник і патентовласник НТУ «ХП». – №u201405602; заявл.26.05.2014; опубл.10.11.2014, Бюл.№21. – 4 с.

Здобувачем розроблені склади мас для стінового клінкеру з відходами лужноземельних сієнітів та манганову руду.

13. Присяжна Л. В. Перспективи використання глинистої сировини Верхньосируватського родовища для виготовлення щільноспечених будівельних матеріалів / Л. В. Присяжна, О. Ю. Федоренко, К. П. Вернигора, Л. В. Руденко // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: II Міжнар. конфер. студентів, аспірантів та молодих вчених, (23 – 24 березня 2011 р., Харків): матеріали конференції. – Харків: НТУ «ХПИ», 2011. – С.13–14.

Встановлено, що даний вид сировини можливо використовувати для виготовлення щільноспечених будівельних матеріалів за умови додавання сумішей інших видів мінеральної сировини.

14. Присяжная Л. В. Использование техногенного сырья в производстве клинкерных строительных материалов / Л. В. Присяжная, Е. Ю. Федоренко, К. П. Вернигора, Л. В. Руденко // Хімічні проблеми сьогодення : V Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю (14 – 17 березня 2011 р., Донецьк): тези доповідей. – Донецьк: Донецький національний університет, 2011 – С. 144.

Здобувачем встановлена доцільність використання в якості флюсоуючої добавки відходів для отримання керамічного клінкеру світлих тонів.

15. Присяжна Л. В. Технологічні аспекти покращення якості клінкерних керамічних матеріалів / О. Ю. Федоренко, М. И. Рыщенко, Л. В. Присяжна // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности :

Міжнар. наук.-техн. конфер. (26 – 27 квітня 2014 р., Харків): тези доповідей. – Харків: Каравела.– 2011. – С. 58 –59.

Здобувачем доведена перспективність використання горно промислових відходів у виробництві для підвищення якості клінкерної цегли.

16. Присяжная Л. В. Фазовые превращения при термообработке базальтовых туфов и их влияние на спекание клинкерных керамических изделий / М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Л. В. Присяжная, Л. В. Руденко, К. П. Вернигора // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности : Міжнар. наук.-техн. конф. (24 – 25 квітня 2014 р., Харків): тези доповідей. – Харків: Каравела.– 2012. – С. 58 –59.

Здобувачем встановлено ефективний вплив базальтових туфів на спікання клінкерних керамічних виробів.

17. Присяжна Л. В. Шляхи інтенсифікації процесів спікання та фазоутворення при виробництві клінкерної цегли з некондиційних глин / Л. Присяжна, О. Федоренко, А. Гопта // Львівські хімічні читання – 2013: XIV Наукова конференція, (26 – 29 травня 2013 р., Львів): збірник наукових праць. – Львів: Львівський НТУ ім. І. Франка, 2013. – Т6.

Здобувачем розроблено технологічні суміші з неспікливої глинистої сировини та матеріалів техногенного походження в якості плавня.

18. Присяжна Л. В. Технологічні аспекти термообробки керамічного клінкеру на основі полімінеральних глин / О. Ю. Федоренко, Л. В. Присяжна, Л. П. Щукіна, А. Ю. Гопта // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнар. наук.-практ. конфер. (29 – 31 травня 2013 р., Харків): матеріали конференції – Харків: НТУ «ХПІ», 2013.– Ч. II – С. 276.

Здобувачем досліджені та отримані дані для оптимізації та скорочення режимів сушки та випалу виробів.

19. Присяжна Л. В. Клінкерні керамічні матеріали на основі полімінеральної глинистої сировини / О. Ю. Федоренко, Л. В. Присяжна, А. Ю. Гопта // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Міжнар. наук.-техн. конф. (16-17 квітня 2013 р., Харків): тези доповідей. – Харків: Каравела, 2013. – С. 52–53.

Здобувачем розроблені маси для виробництва керамічного клінкеру на основі полімінеральної некондиційної глини та природної і техногенної сировини в якості інтенсифікатор спікання.

20. Присяжна Л. В. Дослідження процесів фазо- та кольороутворення клінкерної кераміки / Л. В. Присяжна, О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, А. Ю. Гопта, В. В. Цовма // Інформаційні технології : наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнар. наук.-практ. конф. (15 – 17 жовтня 2014 р., Харків – Мішкольц): тези доповідей. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2014. – Ч. II. – С. 295.

Здобувачем розроблені оптимальні склади мас для отримання коричневого та жовтого кольорів з використанням відходів в якості барвника..

21. Присяжная Л. В. Получение клинкерных керамических материалов с использованием техногенного сырья / Л. В. Присяжная, М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, А. Ю. Гопта // Технология и применение огнеупоров и технической ке-

рамики в промисленості: Міжнар. наук.-техн. конф. (29-30 квітня 2014 р., Харків) : тези доповідей. – Харків: Каравела.– 2014. – С. 71.

Здобувачем розроблені технологічні суміші на основі глин Харківського ярусу і відходів виробництва феротитану.

22. Присяжна Л. В Клінкерні керамічні вироби на основі глинистої сировини Харківського ярусу / О. Ю. Федоренко, Л. В. Присяжна, А. Ю. Гопта, К. П. Вернигора, Л. В. Руденко // Інформаційні технології : наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXIII Міжнар. наук.-практ. конфер. (20 – 22 травня 2015 р., Харків–Мішкольц): тези доповідей. – Харків, НТУ «ХПІ».– 2015.– Ч.ІІ.– С. 228.

Здобувачем розроблені склади мас для отримання стінового і дорожнього клінкеру на основі глинистої сировини Харківського ярусу.

23. Присяжная Л.В. Стеновой и дорожный клинкер на основе легкоплавких глин и техногенных отходов / М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, Л. В. Присяжна // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: Междунар. наук.-техн. конф. (18 – 19 ноября 2015 г., Минск): материалы конференции. – Минск, БГТУ. – 2015. – С. 47–50.

Здобувачем розроблено клінкерні маси з використанням некондиційних глин та відходів виробництва феротитану та визначені властивості виробів.

24. Присяжна Л. В. Фізико-хімічні закономірності кольороутворення клінкерних керамічних виробів / О. Ю. Федоренко, Л. В. Присяжна // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій: Міжнар. наук.-практ. конф. (7 – 8 листопада 2019 р., Харків): тези доповідей – Харків, ХНУМГ. – 2019. – С. 125.

Здобувачем встановлено зв'язок між хімічним і фазовим складом клінкеру, та їх кольору в умовах окислювального та відновлювального випалу.

АНОТАЦІЇ

Присяжна Л. В. Ресурсо- та енергоощадна технологія клінкерних керамічних матеріалів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалевих силікатних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2020.

Дисертацію присвячено розробці ресурсо- та енергосберігаючої технології клінкерних керамічних виробів на основі некондиційних полімінеральних глин. Встановлено доцільність використання у виробництві клінкерної цегли багатотоннажних промислових відходів. Розроблено принципи проектування мас на основі низькосортних глин при використанні промислових відходів в ролі інтенсифікаторів спікання та фазоутворення.

Визначено фізико-хімічні закономірності кольоро- та фазоутворення керамічного клінкеру з урахуванням складу атмосфери випалу. Розроблено сировинні композиції для отримання основної кольорової гама к клінкерної цегли.

За рахунок комплексної реалізації резервів енергоощадження на основних етапах виробництва розроблено рецептури і технологічні параметри, що дозволяють виготовляти стіновий та дорожній керамічний клінкер з використанням напівжорсткої екструзії напівфабрикату при зниженій на 50–100 °С температурі випалу. Розроблено енергоощадну технологію виробництва клінкерної цегли при використанні як основної сировини (95 мас. %) відходів вуглевидобування.

Ключові слова: полімінеральні глини, багатотоннажні промислові відходи, клінкерна цегла, інтенсифікатори спікання та фазоутворення, процеси фазо- та кольороутворення, резерви енергозбережень окиснювальний та відновлювальний випал.

Присяжная Л.В. Ресурсо- и энергосберегающая технология клинкерных керамических материалов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05,17,11 – технология тугоплавких неметаллических силикатных материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2020.

Диссертация посвящена разработке ресурсо- и энергосберегающей технологии клинкерных керамических изделий на основе некондиционных полиминеральных глин. Установлена целесообразность вовлечения в производство клинкерного кирпича многотоннажных промышленных отходов. Разработаны принципы проектирования масс на основе низкосортных глин при использовании отходов в роли интенсификаторов спекания и фазообразования. Выявлены физико-химические закономерности цвето- и фазообразования керамического клинкера с учетом состава атмосферы обжига. Разработаны сырьевые композиции для получения основной цветовой гаммы керамического клинкера.

За счет комплексной реализации резервов энергосбережения на основных этапах производства разработаны рецептуры и технологические параметры, позволяющие изготавливать стеновой и дорожной керамический клинкер с использованием полужесткой экструзии полуфабриката при пониженной на 50–100 °С температуре обжига. Разработана энергосберегающая технология производства клинкерного кирпича при использовании в качестве основного сырья (95 масс. %) отходов угледобычи.

Ключевые слова: полиминеральные глины, многотоннажные промышленные отходы, клинкерный кирпич, интенсификаторы спекания и фазообразования, процессы цвето- и фазообразования, резервы энергосбережения, окислительный и восстановительный обжиг.

Prysiazhna LV Resources and energy-saving technology of clinker ceramic materials. – Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Engineering, specialty 05.17.11 – technology of refractory non-metallic silicate materials. - National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkov, 2020.

The dissertation is devoted to development of resource - and energy saving technology of production of clinker ceramics products on the basis of low - grade polymi-

neral clay and technogenic raw materials. Presently, the reserves of suitable clay raw materials (plastic kaolinite-hydromica clays) are almost depleted, which requires finding new ways of expanding the raw material base of clinker brick production. It is shown that high resource and energy intensity of domestic production of clinker brick adversely affect the stability of the enterprises and the competitiveness of products in the foreign market. It has been determined that the improvement of the technology should take place in the direction of reducing the energy consumption for forming, drying and firing of products, as well as expanding the raw material base of production by using low-grade raw materials and multi-tonnage industrial waste.

The efficiency of using in production of a wide range of technogenic materials (waste of ferrotitanium production, extraction and enrichment of mineral raw materials, mechanical processing of natural stone) at using as base raw material of flue and fusible clays with a narrow interval of the sintered state is established.

Principles of designing of masses on the basis of low-grade clays with use of technogenic raw materials in the role of sinter intensifiers and phase formation of clinker ceramic materials are developed. The expediency of using coal wastes to produce clinker products at 1050 °C was proved. The technological parameters of production of road clinker brick are used when using coal shale as the main raw material (95 wt.%).

The physicochemical regularities of the color formation of the ceramic clinker were determined and the relationship of the color of the clinker ceramics with its chemical and phase composition was established. The limits of ratios variation of phase-forming oxides $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3)/(\text{FeO}+\text{Mn}_3\text{O}_4)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$, $\text{TiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ have been established, the storage of which provides the products of brown, terracotta, beige and yellow colour of clinker ceramics. The nature of the color shades of the products on the composition of the firing atmosphere was determined. It is shown that the brown color of clinker is due to the presence of Hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Magnetite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$, Brovnite $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6(\text{SO}_4)\text{O}_8$ and Gaussmanite $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$ phases. Terracotta staining is provided by Hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Magnetite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ and Hedenbergite $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ phases. Shades of yellow and beige are due to the presence of Rutile TiO_2 and a limited content of Hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

The obtained information allows to obtain the desired color of clinker ceramic products due to the directional formation of crystalline phases, which determine the color of ceramics depending on the oxidation-reducing conditions of firing products.

Raw compositions have been developed to obtain the main color gamut of ceramic clinker. Due to the complex implementation of energy reserves at the main stages of production, recipe-technological parameters have been developed that allow for the production of wall and road ceramic clinker using semi-rigid extrusion of the semi-finished product at a firing temperature reduced by 50-100 °C.

Keywords: poly-mineral clays, multi-ton industrial waste, clinker brick, sintering and phase-forming intensifiers, phase- and color-forming processes, energy-saving reserves oxidizing and reducing firing.