

На правах рукописи



Дубинецкий Виктор Валерьевич

**КЕРАМИЧЕСКИЙ КИРПИЧ ПОЛУСУХОГО ПРЕССОВАНИЯ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ
ОТХОДОВ БУРЕНИЯ**

Специальность

2.1.5 Строительные материалы и изделия (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Оренбург - 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Научный руководитель: **Гурьева Виктория Александровна**,
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Котляр Владимир Дмитриевич**,
доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет», заведующий кафедрой «Строительные материалы»;

Масленникова Людмила Леонидовна,
доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I», профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет».

Защита состоится «18» мая 2024 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.295.01 при ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет» по адресу: 367026, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 70, каб. 202.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет» <http://www.dstu.ru/>.

Сведения о защите и автореферат диссертации размещены на официальном сайте ВАК Министерства образования и науки РФ <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент



Х.Р. Зайнулабидова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Особый интерес благодаря комплексу физико-механических показателей, экологичности и архитектурной выразительности представляют керамические изделия, среди которых большое значение уделяется стеновым материалам. Однако качество изделий данного вида не полностью удовлетворяет запросам современного строительства - получение конечной продукции с заданными свойствами, что определяет повышенную потребность отрасли в качественном сырье. Однако ограниченность разрабатываемых месторождений кондиционных глин на территории РФ, существенные расходы на его добычу и транспортировку вынуждают заводы отказываться от качественного привозного сырья и использовать в технологии местные глины, характеризующиеся низкой пластичностью, присутствием в их составе различных примесей, в композиции с регулируемыми добавками. В то же время для регионов, где развита промышленная добыча и переработка газа и нефти, актуально решение проблемы утилизации отходов бурения скважин, характеризующихся многотоннажностью (более 25000 т/год) и для складирования, которых необходимо устройство шламовых амбаров, что усиливает загрязнение окружающей среды.

В связи с современными тенденциями строительного производства, заключающимися в рациональном использовании не возобновляемых природных ресурсов, наблюдается повышение интереса ученых и производителей к разработке технологии керамического кирпича, отвечающей требованиям ГОСТ Р 52108-2003, на основе местного широко распространенного легкоплавкого глинистого сырья - суглинков и отходов бурения скважин при добыче нефти

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Технология строительного производства» ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет» в соответствии с договором на выполнение НИР № 266/13 от «15» мая 2013 г. «Разработка технологии и исследование структуры строительных материалов, модифицированных техногенными продуктами минерального и органического происхождения», программой «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограммой «Архитектура и строительство».

Степень разработанности темы исследования. Исследования отечественных и зарубежных ученых: А.И. Августиник, П.И. Боженков, А.А. Байков, П.П. Будников, В.И. Верещагин, В.Д. Котляр, Б.К. Кара-Сал, Л.Л. Масленникова, О.П. Мчедлов-Петросян, Р.З. Рахимов, В.И. Столбоушкин, Н.Г. Чумаченко, Н.Д. Яценко, R. Socolar, S. Gerli др. направлены на расширение сырьевой базы и разработку технологии керамических материалов. Однако вышеперечисленными авторами не рассматривалась возможность разработки технологии керамического кирпича на основе композиции широко распространенных глинистых пород - суглинков, супесей, характеризующихся нестабильностью составов и свойств, и минеральных продуктов отходов бурения (далее МПОБ). Поэтому вопросы влияния химического и минералогического составов МПОБ на процессы формирования структуры, технологические параметры производства и свойства

кирпича данного состава, требуют дополнительных исследований, теоретических осмыслений и практической реализации, поэтому рассматриваемая тема сохраняет свою актуальность.

Объект исследования – керамический кирпич на основе суглинистого сырья и минерального продукта отхода бурения.

Предмет исследования – технология производства, обеспечивающая направленное формирование кристаллической - жидкой - газовой фаз, соотношение которых определяет постоянство структуры и свойств композиционного керамического кирпича в процессе эксплуатации.

Цель диссертационной работы – разработать научно обоснованные технологические решения, обеспечивающие получение керамического кирпича с применением карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения и умеренно-пластичной глины-суглинка в соответствии с ГОСТ 530-2012.

Для достижения поставленной цели предусматривалось решение следующих задач:

– исследование пригодности минерального продукта многотоннажных отходов бурения с повышенным содержанием карбонатных пород в качестве сырья в композиции с суглинком для производства керамического кирпича;

– исследование и разработка способов активации карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения с целью повышения его реакционной способности в условиях пирогенного синтеза кирпича;

– разработка рационально- технологических принципов технологии керамического кирпича на основе суглинка и карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения, обеспечивающих физико-химические процессы направленного фазо - и структурообразования керамического кирпича при обжиге в восстановительной среде, физико-механические характеристики которого удовлетворяют условиям ГОСТ 530-2012;

– оценка технико-экономической эффективности разработанных способов производства керамического кирпича, их опытно-промышленная апробация и внедрение полученных результатов исследований.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что обработка карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения на амбаровых площадках 6 % раствором HCl влияет на поверхностные и молекулярно-капиллярные связи в поровом пространстве карбонатных пород, обеспечивая до обжига дестабилизацию кристаллической решетки и химическое разрушение структуры арагонита, доломита, безопасное выделение CO₂ и воды, образование CaCl₂ в твердом виде с плотностью 2,51 г/см³ и раствора CaCl₂[OH₂]. Этот прием обеспечивает появление жидкой фазы при температуре обжига кирпича 550-600 °С, в интервале $t = 772 - 782$ °С плавление CaCl₂, что увеличивает ее количество на 3 – 4 % и определяет понижение температуры диссоциации карбонатных соединений суглинка (кальцита) с 870 до 820 °С, интенсификацию набора прочности кирпича в среднем на 25 %. Обжиг изделий сопровождается выгоранием органических веществ в образце, уве-

личением содержания $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 4\%$, благоприятствует восстановительному процессу Fe^{3+} в Fe^{2+} и активирует протекание реакций образования в структуре синтезированного керамического композита кристаллических фаз анортита, геденбергита, твердых растворов сложного состава с волластонитовой структурой.

2. Выявлено, что легкоплавкая суглинистая оболочка частиц химически активированного карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения оплавляется фрагментально, определяя точечный механизм спекания частиц пресс- порошка, и их последующую агрегацию расплавом.

3. Установлено, что диссоциация кальцита суглинка при обжиге обуславливает укрупнение диаметра пор в среднем на 15 % и формирование переходной, безопасной и опасной пористости в соотношении 1:7,9:8,9, что обеспечивает паропроницаемость и работу кирпича в естественных условиях.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что:

– результаты, полученные при разработке керамического кирпича из композиции умеренно-пластичного суглинка и карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения, дополняют и не противоречат теории термического синтеза и структурообразования низкообжиговых изделий и теории композиционных материалов;

– установлены зависимости дозировки карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения, способа его активации и условиями направленного формирования в керамическом черепке кальцийсодержащих кристаллических новообразований в условиях восстановительной среды: анортит $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$, геденбергит $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$, которые обеспечивают физико-механические характеристики кирпича в соответствии с требованиям ГОСТ 530-2012.

Практическая значимость диссертационного исследования:

1. Выявлены особенности химического и минералогического составов, термические свойства минерального продукта отхода бурения, являющегося многотоннажным отходом нефтедобычи, и оценка его активности в процессах фазо- и структурообразования в условиях пирогенного синтеза керамического черепка;

2. Разработана и внедрена в ходе опытно-промышленных испытаний в условиях производства методика активации карбонатсодержащего МПЮБ 6 % раствором HCl , исключающая при обжиге разрыхление структуры в результате газовыделения и снижение плотности готового кирпича, и обеспечивающая структурную прочность керамического кирпича ($0,6 < \text{Kn}$), его стойкость к попеременному замораживанию и оттаиванию без внешних изменений поверхности и потери массы и получение марки по морозостойкости кирпича F75 и исключить. Технология защищена патентом на изобретение РФ № 2750796;

3. Разработана технология керамического кирпича на основе умеренно - пластичного суглинка при содержании активированного карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения (АКМПЮБ) в количестве 40 %, обеспе-

чивающая по отношению к заводскому изделию-аналогу увеличение предела прочности при изгибе на 5,3 %, предела прочности на сжатие - на 21,2 %, снижение водопоглощения на 3,3 %. Технология защищена патентом на изобретение РФ № 2646292.

4. Апробирована на предприятиях: ООО «Керамик» (г. Бугуруслан), ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод» (г. Бузулук) разработанная ресурсосберегающая технология производства керамического кирпича с улучшенными свойствами на основе композиции суглинистого сырья и 40 % АКМПОБ методом полусухого прессования, обеспечивающая: сохранение целостности и однородности структуры сырца в течении всего технологического цикла, высокую плотность кирпича 1875 кг/м^3 , марки М150 и F75, общую пористость менее 30 %.

Методология и методы исследования базировались на аналитическом обобщении известных научных и технических результатов, применении стандартных методик и методов определения составов, структуры, физико-механических свойств керамического материала, физическом и математическом моделировании, обработке экспериментальных данных методами математической статистики, сопоставлении полученных автором результатов экспериментальных исследований, выполненных в лабораторных условиях с соответствующими теоретическими результатами других авторов.

Положения, выносимые на защиту:

– приемы активации КМПОБ и установленные математические и физические зависимости результирующих технических параметров синтезированного кирпича, закономерности формирования микроструктуры композита;

– установленные особенности композиционных составов умеренно-пластичных суглинков и КМПОБ, и влияние технологических режимов переделов подготовки, формования, сушки и обжига на физико-механические характеристики изделия;

– результаты комплексных экспериментальных исследований влияния АКМПОБ на фазовые и структурные превращения, происходящие при термической обработке и свойства кирпича;

– результаты опытно-промышленной апробации, позволяющие оценить технологическую эффективность разработанных рецептур масс и принципы ресурсосберегающей технологии производства керамического кирпича на основе суглинка и АКМПОБ по критериям соответствия требованиям ГОСТ 530–2012 и экономическую эффективность.

Достоверность результатов исследований, основных научных положений, сформулированных выводов и разработанных рекомендаций, представленных в работе, обоснована применением основ теории дисперсных систем, фундаментальных основ и закономерностей материаловедения, научных положений и технологий, разработанных ведущими учеными данной области: А.И. Августиник, П.И. Боженков, П.П. Будников и др., а также современных методик проведения научных исследований, сходимостью, полученных автором результатов теоретических и экспериментальных исследований в пределах относительной

погрешности с доверительной вероятностью 0,95, и получением прогнозируемых результатов в практической реализации.

Апробация диссертационной работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на региональных, всероссийских и международных научно–технических конференциях: «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры» (г. Оренбург, 2013–2019 гг.), «Актуальные проблемы интеграции науки и образования в регионе» (г. Бузулук, 2013, 2022 г.), МНПК «Строительство» (г. Ростов–на–Дону, 2015 г.), «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Оренбург, 2015 г.), «Развитие керамической промышленности России» КЕРАМТЕКС (г. Казань 2015 г., г. Тула 2018 г., г. Уфа 2019 г., г. Омск 2023 г.); «Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России» (г. Новокузнецк, 2016 г.); I международный молодежный образовательный форум «Евразия» (г. Оренбург, 2016 г.), «Engineering and Technologies for Production and Processing» (г. Нальчик, 2018 г.), «Sludge of the Fuel-Energy and Oil-Producing Complex in the Production of Wall Ceramic Products» (г. Владивосток, 2018 г.), «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре» (г. Самара, 2019 г., 2021 г.), «Актуальные проблемы интеграции науки и образования в регионе» (г. Оренбург, 2020 г.). Работа удостоена премии лауреатов Губернатора Оренбургской области в сфере науки и техники 2020 г.

Публикации. Публикации. Основные результаты исследования опубликованы в 21 научной статье, в том числе 9 статей в российских рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК, 4 статьи в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus. Получены 2 патента на изобретение: № 2646292 РФ, № 2750796 РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 183 наименований и 3-х приложений. Диссертация изложена на 208 страницах, содержит 58 рисунков и 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, определены основные положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сведения о степени достоверности, апробации и внедрении полученных результатов.

В первой главе приведен аналитический обзор состояния и перспективы развития отечественной керамической промышленности.

До настоящего времени основным компонентом масс для изделий строительной керамики являются глины. Однако большинство региональных месторождений глинистых пород РФ представлены преимущественно умеренно- и малопластичными, средне - и неспекающимися суглинками, и супесями, кото-

рые до настоящего времени не находят применения в производстве керамики. Поэтому получение строительной керамики с заданными свойствами на основе композиции «умеренно-пластичная глина + техногенное сырье», разновидностью которого являются МПОБ, наиболее актуально.

Вместе с тем, Оренбуржье занимает девятое место в России по количеству образующихся в результате деятельности нефтегазовой промышленности отходов, складываемых в шламохранилищах и шламовых амбарах. Это приводит к изъятию из землепользования территорий, в том числе Национального парка Бузулукский бор, и ухудшению экологической ситуации в регионе. В ходе анализа научных работ установлено, что в производстве строительной керамики минеральная часть отходов бурения ранее не применялась. Это указывает на перспективность исследуемой темы и позволило сформулировать рабочую гипотезу, заключающуюся в том, что комплексная переработка минеральной части отходов бурения в композиции с умеренно-пластичной глиной на этапах подготовки, формования, сушки и обжига обеспечит в условиях низкотемпературного обжига в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O--RO--Fe}_2\text{O}_3$ направленное фазо- и структурообразование керамических изделий с физико-механическими свойствами в соответствии с требованиями ГОСТ 530–2012.

Во второй главе приведены методы исследований, структурно-минералогические и технологические особенности исходных материалов.

Исходные материалы – глины месторождений Бузулукское, Бугурусланское; минеральная составляющая отхода бурения с объектов ПАО «Оренбургнефть». Химический состав глин представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав пластичного сырья

Месторождение глин	Химический состав (содержание оксидов), масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п
Бузулукское	45,02	12,18	4,15	18,17	3,57	2,37	1,97	0,31	12,26
Бугурусланское	60,44	13,53	10,46	3,35	2,81	2,92	2,99	-	3,50

Полученные данные позволяют утверждать, что опытные глины схожи по составам с месторождениями соседних регионов. По содержанию глинозема в пересчете на прокаленное вещество глины Бузулукского и Бугурусланского месторождений относятся соответственно к группам кислого и полукислого глинистого сырья; по содержанию оксидов железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3\%$) характеризуется высоким содержанием красящих оксидов. Низкое содержание Al_2O_3 соответственно 12,18 и 13,53 % и наличие щелочных оксидов указывает на легкоплавкость глин. Особенностью Бузулукской глины является высокое содержание потерь при прокаливании (12,26 %), что свидетельствует о наличии в глине органических примесей и гидрослюдистых компонентов; повышенное содержание CaO и типичное количество MgO ($\Sigma=21,74\%$) может привести в результате обжига к образованию извести и различных дефектов кирпича. Петрографическим и РФА (таблица 2) установлено присутствие в глине в равномерно распределенном тонкодисперсном виде карбонатных соединений: кальцит, доломит. В Бугуруслан-

ской глине суммарное содержание оксидов CaO и MgO – 6,16 %, что указывает также на присутствие карбонатных примесей в незначительном количестве.

Таблица 2 - Минералогический состав опытных глин

Месторождения глин	Каолинит	Кварц	Полевые шпаты		Слюды и гидрослюды		Карбонатные минералы	
			альбит	микроклин	мусковит	хлорит	кальцит	доломит
Бугурусланское	26,4	31,2	16,5	11,8	10,8	2,9	0,4	-
Бузулукское	-	34,5	18,2	5,1	8,3	7,6	22,4	3,9

Гранулометрический состав исследуемых глин определен по методу Рутковского Б.И. и использован для определения типа глин по диаграмме Охотина В.В. Установлено, что Бугурусланская глина относится к группе - легкий пылеватый суглинок; Бузулукская глина - легкий песчаный суглинок.

Дообжиговые свойства глин опытных месторождения (Бугурусланское / Бузулукское): число пластичности 16,46 / 10,44 – глины умереннопластичные; чувствительность к сушке 0,78 / 0,82 – глины малочувствительные к сушке.

Огнеупорность глин составляет 1170 – 1190 °С. Интервал спекания опытных суглинков – узкий и составляет 50 - 60 °С, что существенно затрудняет их промышленное использование и может привести к потере формы изделий и оплавлению их поверхности.

В работе для применения в качестве добавки/компонента шихты исследовались усредненные пробы минерального продукта отхода бурения (МПОБ), взятые с объектов АО «Оренбургнефть». Химический состав приведен в таблице 3.

Таблица 3 - Химический состав минерального продукта отхода бурения

Содержание оксидов, масс. %										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	SO ₃	SrO	TiO ₂
28,45	4,06	43,6	4,96	3,56	0,68	4,50	0,05	9,22	0,28	0,64

Из таблицы 3 видно, что особенностью МПОБ является высокое содержание оксидов Ca, Mg, что указывает на присутствие карбонатных соединений. Суммарное содержание Al₂O₃ и SiO₂ свидетельствует о легкоплавкости отхода. На снижение температуры огнеупорности влияет присутствие Na₂O, K₂O, Fe₂O₃.

В ходе рассева пробы МПОБ на стандартных ситах установлено, что Ø частиц менее 2,5 мм, поэтому сырье можно отнести к пескам средней крупности. По данным петрографического анализа минералогический состав МПОБ включает, %: кварц – 21,13, карбонатные соединения – 41,05 (кальцит, магнезит), полевой шпат – 16,25, слюда и гидрослюда – 7,32, каолинит – 14,25. В ходе РФА установлено, что кальцит представлен его полиморфной разновидностью – арагонитом. Главные линии на рентгенограмме: 3,57(10); 3,28(10); 2,728(10); 2,062(8); 1,820(6); 1,647(2).

Арагонит характеризуется одинаковым химическим составом с кальцитом, но отличается от него кристаллической решёткой, поэтому и свойства минералов различаются. Арагонит в МПОБ представлен в виде игольчатых кристаллов (рисунок 1), которые собраны в волокнистые агрегаты. Твёрдость по шкале Мооса составляет 3,5 - 4,0, поэтому тонкий помол в шаровой мельнице не затрудняется.

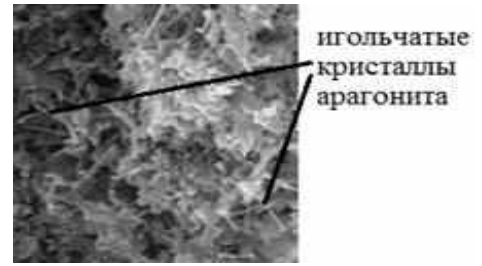


Рисунок 1 - Микроструктура в отраженном свете агрегата МПОБ (x 1000)

По данным ДТА (рисунок 2) при обжиге 350 – 400 °С арагонит переходит в кальцит. Дальнейшая термическая обработка МПОБ сопровождается процессами изменения его фазового состава и структуры, что согласуется с динамикой изменения обжиговых свойств отхода (рисунок 3) в диапазоне 1000 – 1200 °С.

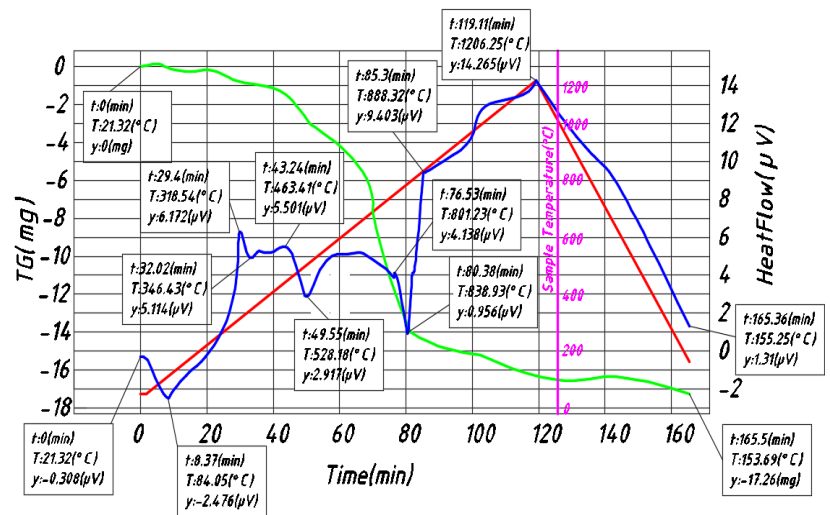


Рисунок 2 - Термограмма МПОБ

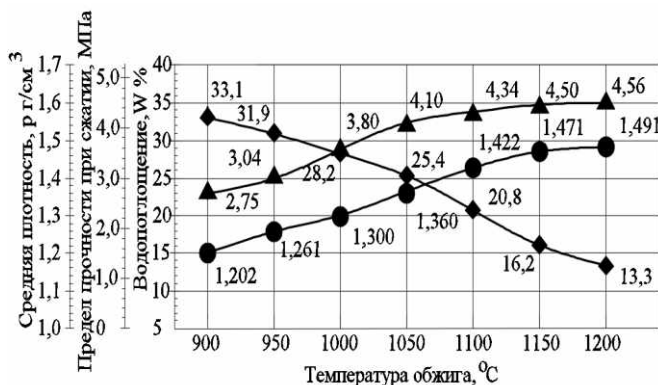


Рисунок 3 - Обжиговые свойства КМПОБ

- ◆ - водопоглощение, %;
- - средняя плотность г/см³;
- ▲ - предел прочности при сжатии, МПа

Таким образом, проведенные исследования позволяют отнести отход бурения к группе карбонатосодержащего сырья (КМПОБ) с расширенным интервалом спекания. По огнеупорности (1275 °С) КМПОБ относится к группе легкоплавкого сырья, что свидетельствует о возможности его использования в производстве керамики.

В третьей главе представлены результаты экспериментов по разработке составов, технологических основ, позволяющих получить керамический кирпич на базе легкоплавкого суглинка и КМПОБ.

На первом этапе исследований при прессовании, сушке и обжиге образцов использовались заводские режимы, которые в дальнейшем изменялись. Составы сырьевых шихт, отдозированные согласно плана эксперимента, масс., %: суглинок (95-45) + КМПОБ (5-55), увлажнялись (W=10 %), вылеживались в течение 1 суток и формовались на прессе с давлением 20 МПа с выдержкой в течение 30 сек. Сушка велась при температуре 120 °С до постоянной влажности 3 %. Обжиг

производился при температуре 1100 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 240 мин (рисунок 4).

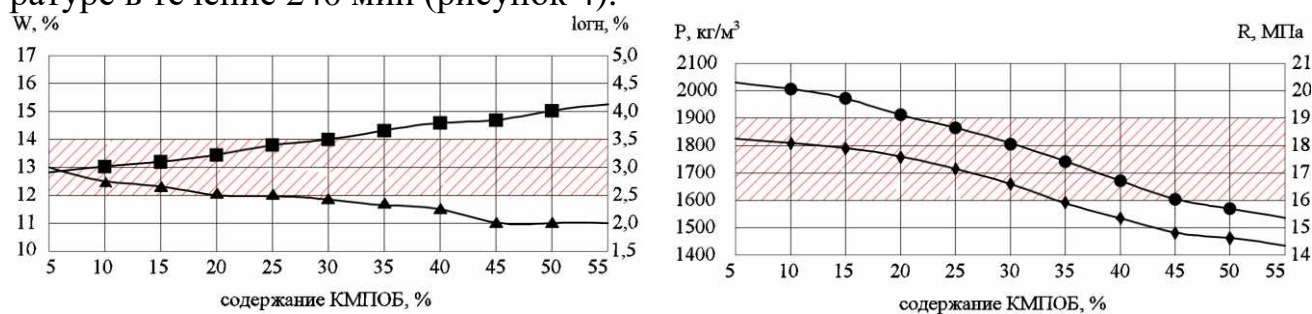


Рисунок 4 - Динамика изменения сушильных и обжиговых свойств образцов в зависимости от состава: суглинок Бугурусланского месторождения + КМПОБ

—■— - водопоглощение, %; —▲— - огневая усадка, %; —◆— - средняя плотность, кг/м³;
—●— - предел прочности при сжатии, МПа

По результатам проведенных исследований установлено, что ввод КМПОБ в выбранном диапазоне в массы из суглинка Бугурусланского / Бузулукского месторождений приводит к снижению $R_{сж}$ соответственно с 20,2 до 15,3 МПа и с 18,3 до 15,0 МПа. При этом водопоглощение образцов на Бугурусланском суглинке возрастает от 13,8 до 16,3 %, на Бузулукском суглинке - с 13,9 до 16,3 %. Такая динамика объясняется структурными изменениями, связанными с повышенным содержанием карбонатных соединений в исходном сырье - Бузулукском суглинке и КМПОБ, и протекающей в процессе обжига реакцией декарбонизации. Средняя плотность образцов на суглинках опытных месторождений находится примерно в одинаковом диапазоне, уменьшаясь с увеличением содержания КМПОБ с 1815 до 1410 кг/м³. Огневая усадка образцов на основе суглинков обоих месторождений в зависимости от содержания КМПОБ снижается одинаково от 3,00 до 1,82 %.

Выбор базового состава для дальнейших исследований выполнен с учетом основных структурных критериев, принятых в технологии керамического кирпича: $W \leq 14$ % и $\rho = 1600 - 1900$ кг/м³, и выявленных особенностей глин и КМПОБ. Исходя из анализа полученных результатов, для дальнейших исследований принята шихта состава: суглинок 70 % + КМПОБ 30 %. Однако образцы данного состава на опытных суглинках после обжига характеризуются относительно невысокой механической прочностью при сжатии, что можно объяснить низкой реакционной способностью частиц КМПОБ и высокой пустотностью пресс-порошков, не обеспечивающих плотное прилегание частиц при прессовании. В связи с этим исследовано влияние продолжительности помола на изменение зернового состава двухкомпонентной шихты и активизацию спекания изделия-сырца в области температур 950 - 1200 °С.

По результатам установлено, что изменение продолжительности помола масс с 30 до 120 минут приводит по отношению к исходному сырью к увеличению количества глинистых частиц на 63,7 %, пылеватых частиц на 28,25 %, снизилось содержание песчаных частиц на 58,7 %, увеличилась дисперсность для опытных суглинков по отношению к исходному сырью, прошедшему помол в течение 30 мин. соответственно на 46,9 % и 44,12 %. Из прошедших помол в те-

чение 90 и 120 минут масс формовались образцы, высушивались до постоянной массы и обжигались в интервале температур от 900 до 1150 °С (рисунок 5, 6).

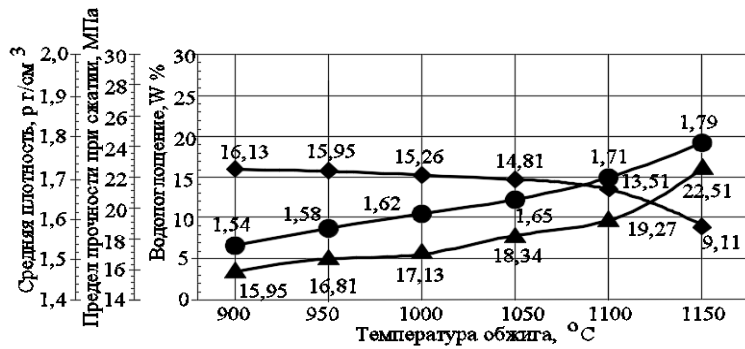


Рисунок 5 - Обжиговые свойства образцов состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КМПОБ, после 90 минут помола
 —◆— водопоглощение, %;
 —●— средняя плотность, г/см³;
 —▲— предел прочности при сжатии, МПа

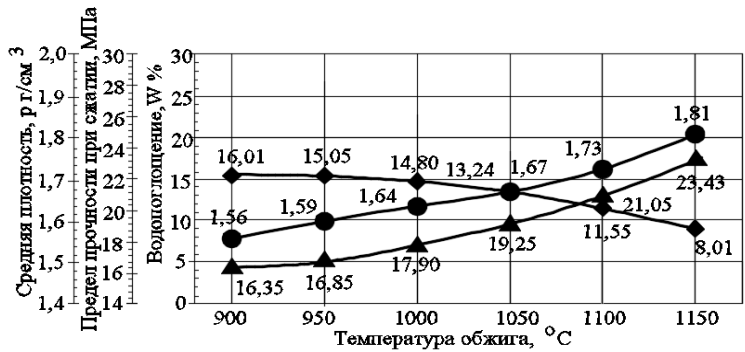


Рисунок 6 - Обжиговые свойства образцов состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30% КМПОБ, после 120 минут помола
 —◆— водопоглощение, %;
 —●— средняя плотность, г/см³;
 —▲— предел прочности при сжатии, МПа

У образцов, отформованных из компонентов, измельченных в течение 120 минут, после обжига при $t_{обж}=1000$ °С водопоглощение снижается до 14,80 %, средняя плотность составляет 1,64 г/см³, $R_{сж}=17,9$ МПа. При сравнении данных показателей с аналогичными для образцов из сырья, измельчаемого 90 минут, отмечается: увеличиваются средняя плотность на 1,21 % и $R_{сж}$ на 4,3 %, снижается водопоглощение на 3,01 %.

Из анализа результатов, полученных на опытных суглинках, видно, что увеличение до 120 минут продолжительности механического диспергирования исходных компонентов позволяет получить в результате работы мелющих тел зерновой состав частиц пресс-порошка, обеспечивающий структурные изменения при обжиге и улучшение физико-механических свойств керамического изделия.

При определении оптимальной формовочной влажности в интервале от 5 до 15 масс. % (рисунок 7) принят режим: удельное давление прессования - 20 МПа, сушка изделия-сырца в течение 4 часов при $T_{суш} = 120$ °С.

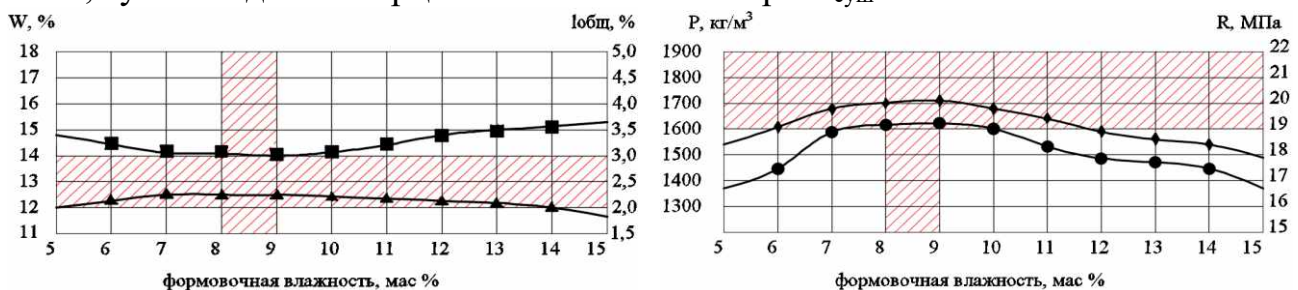


Рисунок 7 - Изменение свойств образцов на основе суглинка Бугурусланского месторождения с добавкой 30 % КМПОБ в зависимости от формовочной влажности при $t_{обж} = 1000$ °С

—■— водопоглощение, %; —▲— усадка, %; —◆— средняя плотность, кг/м³; —●— предел прочности при сжатии, МПа

Исходя из результатов улучшение параметров: $W = 14,0 \%$, $\rho = 1,71 \text{ г/см}^3$, $R_{сж} = 19,21 \text{ МПа}$ достигается при влажности пресс-порошка = 9 %, что и принято далее при разработке режимов сушки и обжига.

На этапе прессования изделия - сырца формируется его структура, закрепляемая при обжиге. В системе из малопластичного суглинка с добавкой непластичного КМПОБ роль связки частиц пресс-порошка выполняют водные пленки на их поверхности. Равномерное их распределение достигается вылеживанием формовочных масс, что обеспечивает при прессовании равномерное удаление воздуха из пресс-порошка и связывание частиц при относительно малой влажности. Поэтому условия формования: прессовое давление и стадийность подбирались в зависимости от свойств композиции исходного сырья и результатов обжига (рисунок 8). Для лабораторных исследований образцы формовались по заводской технологии - в два этапа с выдержкой 20 сек при максимальном давлении.

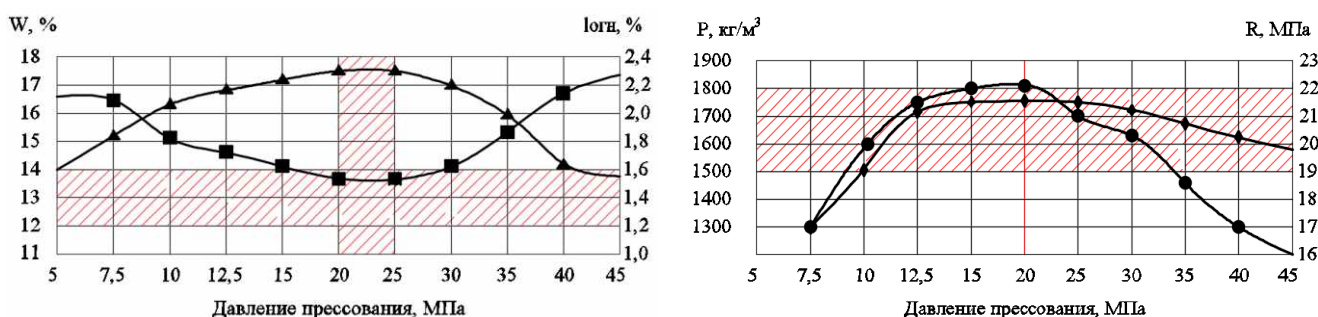


Рисунок 8 - Зависимость свойств образцов керамики состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КМПОБ при $W_{\text{форм}} = 9 \%$ в зависимости от давления прессования
 -■- - водопоглощение, %; -◆- - средняя плотность, кг/м³; -●- - предел прочности при сжатии, МПа; -▲- - усадка, %

Сравнение результатов испытания образцов, отформованных из масс опытного состава с влажностью 9 %, позволило установить $R_{\text{опт}} = 20 \text{ МПа}$. В то же время существенное влияние на получение изделий с требуемыми физико-механическими показателями оказывает совокупность параметров, регулирующих развитие усадочных деформаций в структуре кирпича при сушке и обжиге: формовочная влажность, удельное давление прессования, температура сушки. Из рисунка 9 видно, что в результате сушки в интервале 90 - 100 °С достигается максимальная прочность изделия - сырца ($R_{сж} = 2,32 \text{ МПа}$). Исходя из результатов обжига (рисунок 10) и режима энергосбережения теплоносителя, принимаем $T_{\text{сушки}} = 90 \text{ °С}$ вместо принятой регламентом на базовом заводе 120 °С.

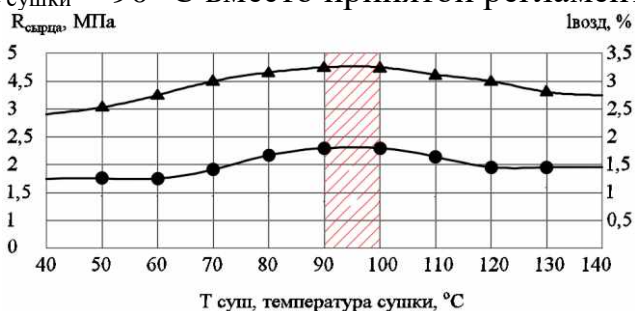


Рисунок 9 - Изменение сушильных свойств изделия-сырца из пресс-порошка состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КМПОБ с $W_{\text{форм}} = 9 \%$
 -●- - предел прочности при сжатии, МПа;
 -▲- - усадка, %

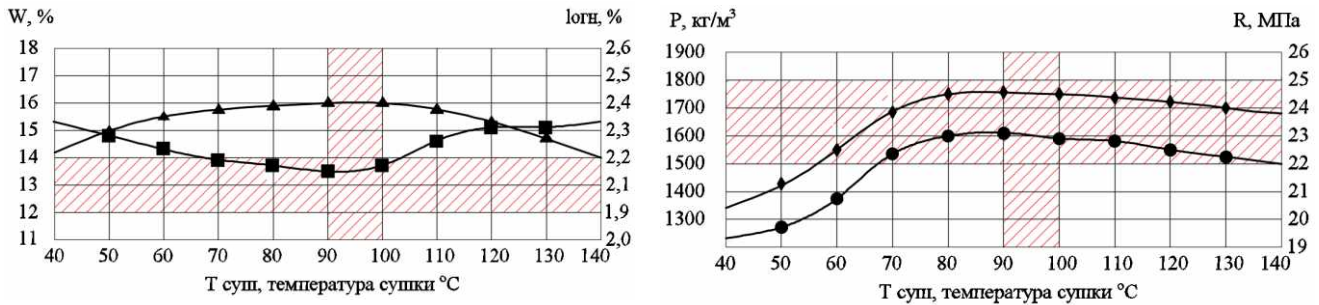


Рисунок 10 - Изменение обжиговых свойств керамики из пресс-порошка состава: Бугурусланский суглинок + 30 % КМПОБ при $W_{\text{форм}}=9\%$, $P=20\text{ МПа}$, $t_{\text{обж}}=1000\text{ }^\circ\text{C}$
 —■— - водопоглощение, %; —▲— - усадка, %; —◆— - средняя плотность, кг/м^3 ;
 —●— - предел прочности при сжатии, МПа

Опираясь на совокупность разработанных технологических параметров, определен оптимальный режим обжига кирпича: $t_{\text{обж}}=1000\text{ }^\circ\text{C}$, изотермическая выдержка - 3,5 часа, что позволило получить изделие с показателями (рисунок 11): $R_{\text{сж}}=24,05\text{ МПа}$, $R_{\text{изг}}=2,8\text{ МПа}$, $\rho_{\text{ср.}}=1820\text{ кг/м}^3$, $W=13,1\%$. и снизить $T_{\text{обж.}}$ по сравнению с заводской на $100\text{ }^\circ\text{C}$.

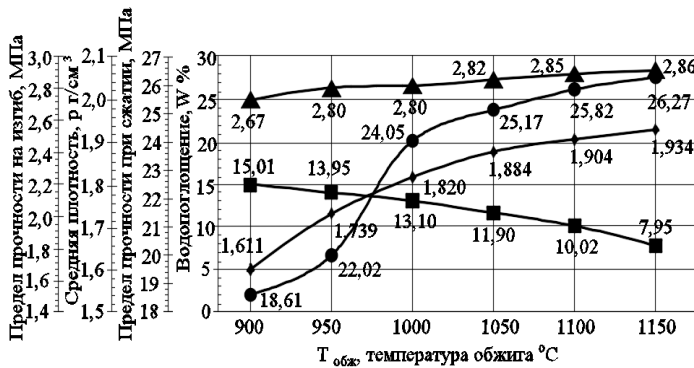


Рисунок 11 - Обжиговые свойства образцов состава суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КМПОБ, полученных при оптимальных технологических параметрах
 —■— - водопоглощение, %;
 —◆— - средняя плотность, кг/м^3 ;
 —●— - предел прочности при сжатии, МПа;
 —▲— - предел прочности при изгибе, МПа

Таким образом, в результате комплексного исследования разработана технология производства керамического кирпича на основе суглинка с добавкой КМПОБ в количестве 30 % с характеристиками по прочности М150, что доказывает активное участие КМПОБ в процессе формирования структуры.

Учитывая, что продукты разрушения структуры карбонатных включений при обжиге усиливают поризацию структуры формирующегося черепка, предложен и апробирован метод предварительной активации КМПОБ (далее АКМПОБ) 6 % раствором HCl. Для этого на полигонах, в хранилищах устраивается площадка из кислотоупорного бетона с установкой конвейера с питателем и форсунками – разбрызгивателями. В результате обработки происходит безопасное для окружающей среды химическое разрушение структуры карбонатных пород с выделением углекислого газа, воды, образованием CaCl_2 в твердом виде с плотностью 2510 кг/м^3 и небольшого количества раствора $\text{CaCl}_2[\text{OH}_2]$.

С целью изучения динамики изменения обжиговых свойств, проведен 2-х факторный эксперимент (рисунок 12). В качестве факторов, влияющих на комплекс свойств изделий состава: «суглинок + КМПОБ», выбраны: содержание в двухкомпонентной шихте КМПОБ, % по массе (X_1) и температура обжига (X_2 , $^\circ\text{C}$). Анализ полученных результатов позволяет увеличить содержание в шихте АКМПОБ с 30 до 35 % и получить при $t_{\text{обж}}=1000\text{ }^\circ\text{C}$ кирпич марки М150.

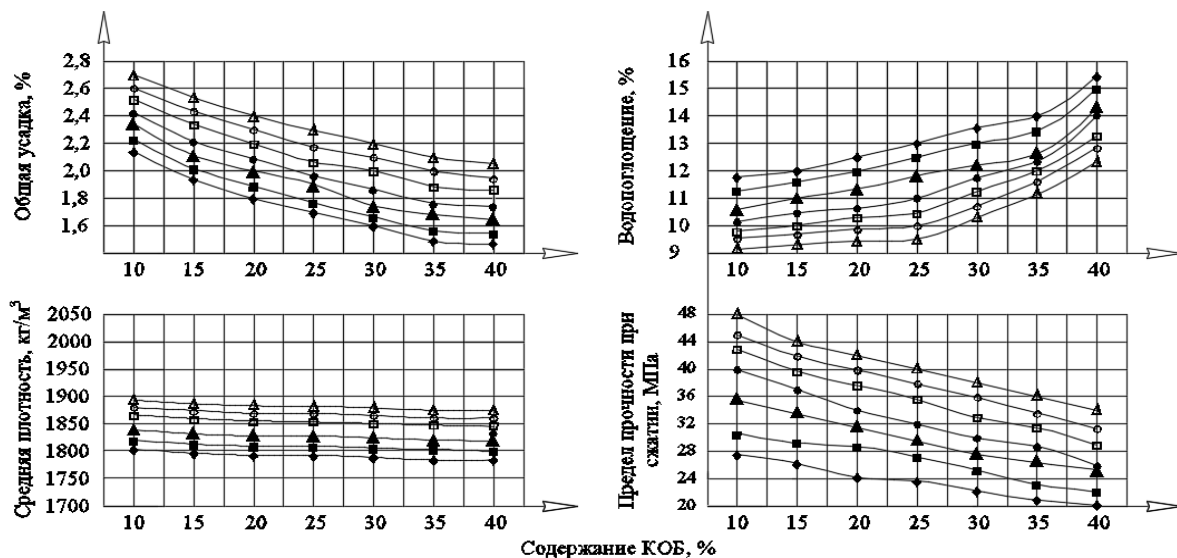


Рисунок 12 - Динамика изменения структурных свойств изделия состава: суглинок Бугурусланского месторождения + АКМПОБ при воздействии системы факторов: содержание КОБ в шихте, %, и температура обжига, °С

—◆— - 950; —■— - 970; —▲— - 1000; —●— - 1025; —□— - 1050; —○— - 1080; —△— - 1100

С целью изучения неизменности физико-механических параметров кирпича в естественных условиях эксплуатации определена его морозостойкость. Результаты показали, что ввод в шихту в качестве добавки АКМПОБ в количестве 40 % и дальнейший обжиг изделий при температуре 1000 °С позволяет достичь марки по морозостойкости керамического кирпича F75.

Для подтверждения проведены исследования по определению коэффициента насыщения керамики. Установлено, что при увеличении содержания АКМПОБ в образце более чем на 40%, происходит повышение водопоглощения выше 14 % в связи с ростом объема открытых и опасных пор (рисунок 13). При этом коэффициент насыщения возрастает более 0,6, что указывает на переход материала в группу неморозостойкого.

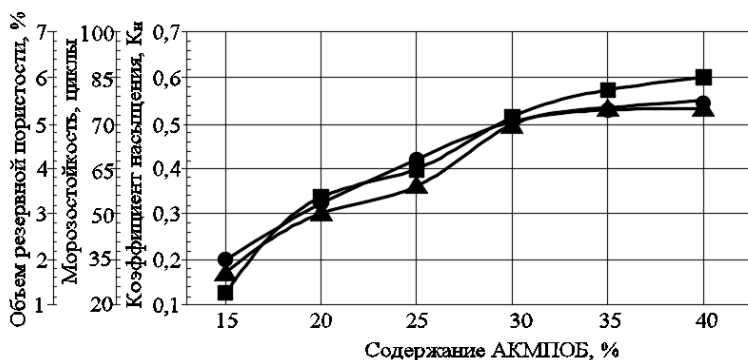


Рисунок 13 - Влияние содержания АКМПОБ на объем резервной пористости, морозостойкости и коэффициента насыщения керамики на основе суглинка Бугурусланского месторождения при $T_{обж} = 1000$ °С

—▲— - морозостойкость, цикл;
—■— - резервная пористость, %;
—●— - коэффициент насыщения

В четвертой главе приведены результаты исследования структурно-фазовых образований синтезированного керамического материала.

Проведенный анализ фазовых превращений в системе $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ в диапазоне температур 600 - 1000 °С и расчет теоретически возможных кристаллических образований с использованием термодинамических характеристик соединений позволил предположить образование комплекса кристаллических фаз

в керамической шихте на основе суглинок опытных меторождений и АКМПОБ в период твердо- и жидкофазного спекания.

С целью изучения влияния АКМПОБ на формирование фазового состава керамического черепка проведены ДТА и РФА образцов оптимального состава. Эндозффект при $t = 260$ °С (рисунок 14, в), соответствует полному обезвоживанию раствора, в интервале $t = 772-782$ °С CaCl_2 переходит в расплав, о чем свидетельствует экзотермический пик, и характерное для стеклофазы гало на рентгенограмме. Таким образом совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что химическая обработка КМПОБ определяет при обжиге в интервале 240 - 1000 °С изменение его фазового состава и структуры и активизирует его участие в процессах фазо- и структурообразования керамического кирпича.

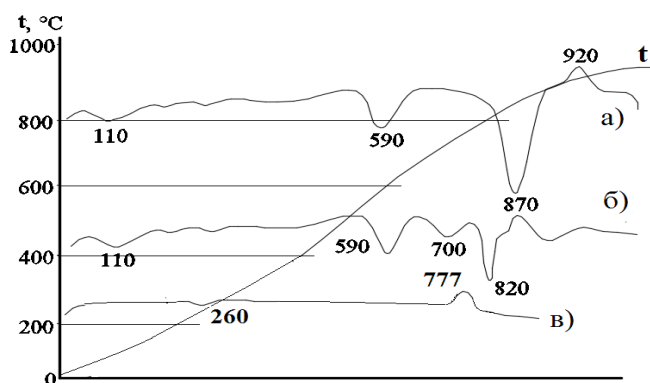


Рисунок 14 - Термограммы
 а- Бугурусланского суглинка;
 б – керамического образца на основе суглинка Бугурусланского месторождения с добавкой 40 % АКМПОБ;
 в – КМПОБ, после обработки 6 % раствором HCl

На термограмме (рисунок 14, б) в отличие от термограммы чистого суглинка (а) отмечается эндотермический эффект с максимумом при температуре 700°С, что соответствует разрушению каолинита, ростом рентгеноаморфной фазы, которая достигает 34-35%. Образованию микрорасплава способствуют легкоплавкие эвтектики, характерные для щелочных металлов, что определяет снижение температуры процесса декарбонизации кальцита суглинка с 870 до 820 °С, одновременно метакаолинит распадается с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 . Формирование расплава и его обогащение щелочными оксидами, переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в продуктах разрушения суглинка и АКМПОБ определяют понижение температуры экзотермического эффекта с 920 до 870 °С, который обусловлен взаимодействием продуктов разрушения метакаолинита с CaO , образованием кристаллов железосодержащих твердых растворов, силикатов и алюминатов Ca при обжиге в восстановительной среде. Данные фазовые и структурные изменения обуславливают рост прочностных характеристик образцов на основе Бугурусланского суглинка и АКМПОБ. С целью подтверждения сделанных выводов и идентификации новообразований в процессе обжига масс на основе опытных суглинок проведен рентгенофазовый анализ. На рентгенограмме образца с содержанием 40 % АКМПОБ (рис. 15) наряду с кварцем, гематитом отмечаются дифракционные пики фазы анортита $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$ (d : 0,404; 0,362, 0,318; 0,295 нм), геденбергита $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, (d : 0,309; 0,250; 0,221, 0,187 нм) твердых растворов сложного состава с волластонитовой структурой типа $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (d : 0,295; 0,259; 0,257; 0,254, 0,181 нм), которая устойчива при температуре ниже 1000 °С. Растворы сложного состава являются продуктами раскристаллизации расплавов при спекании керамических масс.

ми оксидами, переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в продуктах разрушения суглинка и АКМПОБ определяют понижение температуры экзотермического эффекта с 920 до 870 °С, который обусловлен взаимодействием продуктов разрушения метакаолинита с CaO , образованием кристаллов железосодержащих твердых растворов, силикатов и алюминатов Ca при обжиге в восстановительной среде. Данные фазовые и структурные изменения обуславливают рост прочностных характеристик образцов на основе Бугурусланского суглинка и АКМПОБ. С целью подтверждения сделанных выводов и идентификации новообразований в процессе обжига масс на основе опытных суглинок проведен рентгенофазовый анализ. На рентгенограмме образца с содержанием 40 % АКМПОБ (рис. 15) наряду с кварцем, гематитом отмечаются дифракционные пики фазы анортита $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$ (d : 0,404; 0,362, 0,318; 0,295 нм), геденбергита $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, (d : 0,309; 0,250; 0,221, 0,187 нм) твердых растворов сложного состава с волластонитовой структурой типа $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (d : 0,295; 0,259; 0,257; 0,254, 0,181 нм), которая устойчива при температуре ниже 1000 °С. Растворы сложного состава являются продуктами раскристаллизации расплавов при спекании керамических масс.

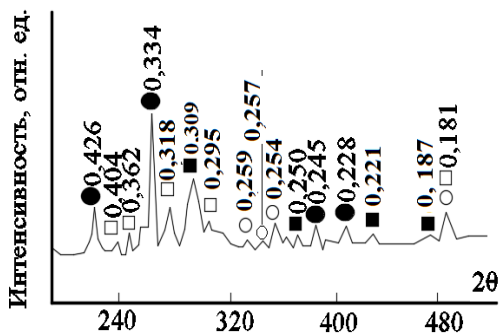


Рисунок 15 - РФА образцов с добавкой 40 % АКМПОБ на основе суглинка Бугурусланского месторождения

□ – анортит; ● – кварц; ■ – геденбергит;
○ – растворы сложных солей

Отклонения от теоретического состава чистого волластонита объясняются изоморфным замещением Ca^{2+} ионами Fe^{2+} , Mg^{2+} и др. Кристаллизация твердого раствора сложного состава обусловлена ранней декарбонизацией и разрушением двойных карбонатов при температуре 820 °С, образованием СаО. Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов (рисунок 16) подтверждают идентичность процессов фазообразования. Данные изменения объясняют увеличение прочностных свойств образцов.

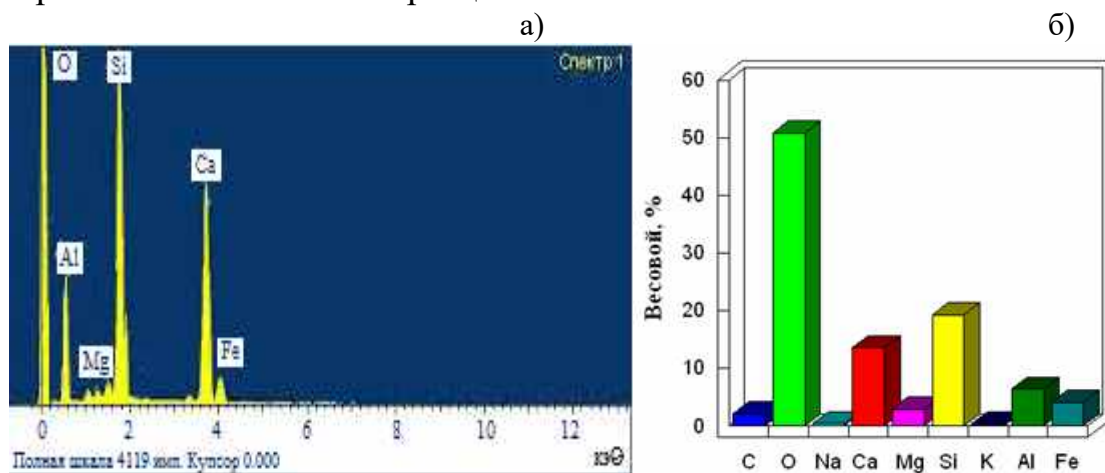


Рисунок 16 - Результаты микроскопического анализа

а – спектральный состав (полная шкала составляет 4119 имп.); б – количественный состав

В ходе исследования влияния АКМПОБ на формирование структуры керамики на образцах рационального состава выполнено сканирование микро-структуры на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 (рисунок 17).

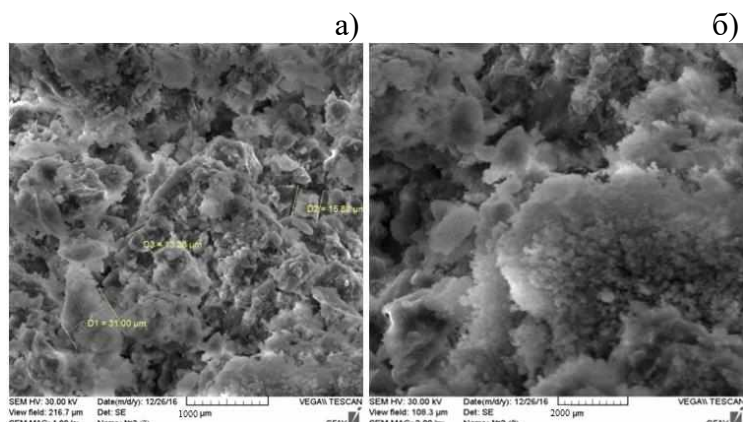


Рисунок 17 - Структура образцов керамики состава: 60 % суглинок Бугурусланского месторождения + 40 % АКМПОБ, $t_{\text{обж}} = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$
а - x 1000; б – x 2000

Образец с добавкой 40 % АКМПОБ (рисунок 17, а) представляет собой неоднородную структуру, характеризующуюся зональным обособлением и по-

верхностным оплавлением при спекании. В структуре присутствуют поры, вызванные образованием CO_2 при декарбонизации кальцита суглинка. Расплав омоноличивает мелкие и частично более крупные поры, стягивая тугоплавкие компоненты за счет адгезионных сил и сил поверхностного натяжения.

Новые кальцийсодержащие кристаллические соединения: анортит, геденбергит, твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой образуются как в результате перекристаллизации полевых шпатов, при этом половина атомов кремния замещается атомами алюминия, избыточный заряд которого нейтрализуется катионами Са, но и как продукты кристаллизации из расплава, обогащенного ионами кальция. На это указывают кристаллические новообразования в виде спутанно-волоконистых агрегатов, расположенных на оплавленных поверхностях гранул (рисунок 17, б). Длина волокон изменяется от десятых долей до 1—2 мм. Такая структура характерна для минерала анортита.

Общая пористость образца менее 30 %. Так как содержание АКМПОБ составляет 35 % от общей массы, то каждая данная частица покрывается оболочкой из частиц более легкоплавкого суглинка. Поэтому гранулы пресс-порошка имеют оплавление с поверхности. Пленки микрорасплава на контактных поверхностях агрегируют частицы массы. Однако жидкая фаза при использовании легкоплавких глин располагается не на всей поверхности, а фрагментарно (рисунок 18). Поэтому сплошной цементации поверхности частиц жидкой фазой не происходит, что определяет точечный характер спекания частиц пресс-порошка. Это объясняет невысокий предел прочности при изгибе изделий на основе опытного сырья, полученных методом полусухого прессования.

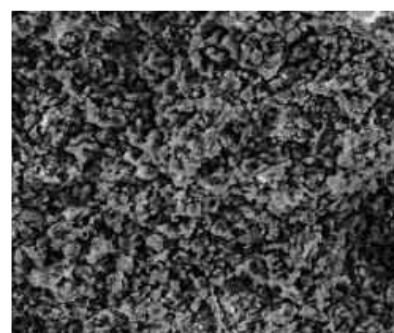


Рисунок 18 - Микроструктура керамического образца состава: суглинок Бугурусланского месторождения 60% + АКМПОБ 40%, $t_{\text{обж.}} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ при увеличении $\times 500$

Процессы фазо- и структурообразования, установленные на образцах из суглинка Бузулукского месторождения с добавкой 35 % АКМПОБ, аналогичны описанным выше.

На фотографиях образцов (рисунок 19) видно, что структура неоднородна. В ней отчетливо просматриваются частицы пресс-порошка, на поверхности которых имеются контуры оплавления с поверхности. Отдельные гранулы агрегируют в значительно меньшей степени по сравнению с образцом на основе Бугурусланского суглинка.

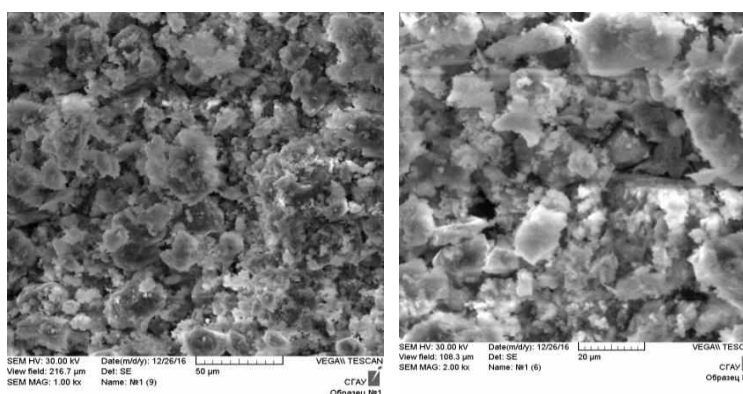


Рисунок 19 - Структура образцов керамики состава: суглинок Бузулукского месторождения 65 + АКМПОБ 35%, $t_{\text{обж.}} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ при увеличении: а – $\times 1000$; б – $\times 2000$

Пористость равномерно распределена по всему объему образцов, и их диаметр меньше, чем в образце на основе Бугурусланского суглинка. Это указывает на более низкую адгезию частиц друг к другу и их ослабленную связь между собой. Характер спекания частиц пресс-порошка аналогичен - точно-фрагментальный, однако повышение пористости позволяет объяснить снижение механической прочности при сжатии ($R_{сж}=24,2$ МПа) по отношению к образцам на основе суглинка Бугурусланского месторождения ($R_{сж}=25,0$ МПа). В целом «разрыхление» образца на основе Бузулукского суглинка происходит за счет достаточно высокого содержания непосредственно в его составе карбонатных соединений в отличие от суглинка Бугурусланского месторождения. Образовавшийся свободный оксид кальция в процессе обжига только частично связывается в кристаллические соединения - анортит и твердый раствор сложного состава. Кристаллические новообразования в виде спутанно-волоконистых агрегатов расположены только непосредственно на оплавленных поверхностях гранул мелкими образованиями (рисунок 19).

Снижение конечной температуры обжига на 50-100 °С в зависимости от месторождения глины обусловлено процессами в структуре образца, интенсивно протекающими с появлением жидкой фазы согласно диаграммам состояния силикатных систем, Торопова Н.А. при температуре 550-600 °С до 950-1000 °С. Обжиг изделий в данном интервале сопровождается выгоранием органических веществ в образце, увеличением содержания $Fe_2O_3 >4\%$, благоприятствует восстановительному процессу Fe^{3+} в Fe^{2+} . Совокупность процессов активизирует протекание реакций образования новых кристаллических новообразований.

Установленные фазовые и структурные изменения подтверждают активное участие АКМПОБ в спекании масс на основе легкоплавких суглинков и указывают на то, что формирование фазового состава и структуры керамики, степень кристаллизации новообразований на основе опытного сырья определяются методом подготовки исходного сырья, температурой диссоциации минералов и образования жидкой фазы.

В пятой главе изложены результаты опытно-промышленных испытаний в ООО «Керамик», подтвердившие эффективность оптимального состава формовочной массы на основе суглинка с добавкой 40 % АКМПОБ и разработанных технологических режимов производства керамического кирпича методом полусухого прессования. Расчет ТЭО затрат на производство керамического кирпича по разработанной технологии позволил снизить затраты на сырье в сравнении с традиционной технологией на 471,8 тыс. рублей в год при производительности завода 2,64 млн. усл. шт. год. Расчетная себестоимость единицы кирпича составила 8,76 рублей, что позволяет уменьшить затраты на 4,9 %. Годовой экономический эффект кирпичного завода в год составит 1052,63 тыс. рублей, годовой экономический эффект нефтяного предприятия от утилизации отхода бурения на одну скважину составит 15175,251 тыс. рублей.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1 Установлено, что карбонатные породы в минеральной составляющей МПОБ ($\text{CaO} = 43,6 \%$) представлены доломитом и полиморфной разновидностью кальцита – арагонитом в виде игольчатых кристаллов, собранных в тонкозернистые агрегаты. Динамика изменения сушильных и обжиговых свойств, структурно-фазовые превращения в интервале $900 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ определяют МПОБ как легкоплавкое сырье (огнеупорность $1275 \text{ }^\circ\text{C}$) с расширенным интервалом спекания до $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлена эффективность совместного помола суглинка с добавкой КМПОБ в течение 120 минут, что обеспечивает модификацию granulometрии сырья, рост числа пластичности масс в $1,8 - 2,0$ раза.

2 Разработанные патентозащищенные составы и технологические режимы производства керамического кирпича методом полусухого прессования позволяют по сравнению с заводом снизить максимальную температуру сушки со 120 до $90 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительность выдержки при t_{max} с $4,0$ часов до $3,5$ часов, температуру обжига - до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой при t_{max} $4,0$ часа, вместо $4,5$ и обеспечивают получение керамического кирпича М125 и М150.

3 Разработанная методика обработки карбонатсодержащих отходов бурения непосредственно на амбаровых площадках 6% раствором HCl обеспечивает безопасное для людей и окружающей среды химическое разрушение арагонита, доломита с выделением углекислого газа, воды и образованием CaCl_2 , который плавится в интервале $t = 772 - 782 \text{ }^\circ\text{C}$, интенсифицируя процессы фазо- и структурообразования керамического кирпича, функциональные характеристики которого удовлетворяют требованиям ГОСТ 530-2012.

4 Изучено влияние содержания АКМПОБ в композиции с суглинком на изменение структуры изделий и морозостойкость. Установлена однородность синтезированной структуры кирпича при добавке АКМПОБ в количестве $35 - 40\%$ на мезоуровне и отсутствие в ней пор размером свыше 20 мкм . Объемы безопасной и опасной групп пор близки друг к другу, а переходная пористость изменяется в пределах $5 - 6 \%$. Это свидетельствует о достаточно развитой поровой фазе, что облегчает миграцию влаги в керамическом черепке в резервные поры, обеспечивая снижение напряжений, способных привести к разрушению материала при его эксплуатации в естественных условиях, и определяет получение керамического кирпича марки F75 при $K_n \leq 0,6$.

5 Установлена последовательность основных структурно-фазовых превращений, происходящих в керамическом изделии на основе суглинка с добавкой $35 - 40 \%$ АКМПОБ при обжиге: разрушение структуры исходного сырья → образование первоначального расплава из глинистых веществ и легкоплавких частиц АКМПОБ → появление упрочняющих фаз анортитоподобных новообразований → формирование омоноличенной структуры керамики, с частичным заполнением пор образовавшейся стеклофазой. Легкоплавкая глинистая оболочка на поверхности каждой частицы АКМПОБ оплавляется, фрагментарно агрегируя зерна массы и определяя точечный характер спекания частиц пресс-порошка.

6 Выявленные в структуре синтезированного керамического композита кальцийсодержащие кристаллические новообразования: анортит $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$, геденбергит $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$ обуславливают увеличение механической прочности кирпича. Установленное формирование на оплавленных поверхностях гранул спутанно-волокнистых агрегатов, в которых длина волокон изменяется от десятых долей до 1—2 мм, подтверждает образование анортита.

7 Результатами промышленной апробации доказано, что диапазон дозировки АКМПОБ 35-40 % в шихте, разработанные технологические режимы и приемы обеспечивают в процессе термической обработки изделия-сырца при $t_{\text{обж}}=1050$ °С формирование структуры и фазового состава керамического кирпича, физико-механические свойства которого соответствуют ГОСТ 530-2012. Объем затрат на производство керамического кирпича на основе суглинков и техногенных карбонатсодержащих отходов бурения по разработанной технологии позволяют снизить себестоимость 1 шт. кирпича до 8,76 рублей, в результате годовой экономический эффект кирпичного завода составит 1052,63 тыс. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты научных исследований влияния АКМПОБ в композиции с легкоплавким суглинком на фазо- и структурообразование в условиях низкотемпературного синтеза, свойства керамического кирпича, предназначенного для устройства конструкций стен зданий и сооружений. В результате обработки карбонатсодержащего отхода бурения 6 % раствором HCl, оптимизации составов формовочных масс, технологических параметров полусухого прессования, сушки и обжига достигается формирование кристаллических анортито- и волластонитоподобных новообразований, что обеспечивает получение керамического кирпича, отвечающего требованиям ГОСТ 530-2012: марка по прочности М 125-150, плотность 1,6-1,9 г/см³, водопоглощение 12-14 %, морозостойкостью F75.

Перспективы дальнейшей разработки темы являются исследования получения декоративного керамического кирпича на основе композиции глинистого сырья-суглинка и карбонатсодержащего отхода бурения.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

- статьи, входящие в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus:

1. Дубинецкий, В.В. Dispersing the charge as a way to improve the quality of ceramic bricks [Electronic resource] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, А.В. Дорошин // Materials and Technologies in Construction and Architecture. 2018. – P. 558-563. – Available at: <https://www.scientific.net/MSF.931.558>;

2. Дубинецкий, В. В. Sludge of the Fuel-Energy and Oil-Producing Complex in the Production of Wall Ceramic Products [Electronic resource] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, А.В. До-

рошин // FarEastCon - Materials and Construction. 2018. – P. 1036-1042. – Availableat: <https://www.scientific.net/MSF.945.1036>;

3. Дубинецкий, В.В. Ceramic bricks of semi-dry pressing with the use of fusible loams and non-traditional mineral raw materials [Electronic resource] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, А.В. Дорошин // Solid State Phenomena, 2020. - Vol. 299, SSP: Proceedings of 5th International Conference on Industrial Engineering, 25-29 March 2019, ICIE 2019, Sochi, Russian Federation. - Electronic data. - P. 252-257. – Availableat: <https://www.researchgate.net/publication/338579274>;

4. Дубинецкий, В. В. Features of the preparation of calcium-containing raw materials in the production of ceramic bricks [Electronic resource] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, А.В. Дорошин // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020. - Vol. 775, Iss. 1: Proceedings of the International Conference on Civil, Architectural and Environmental Sciences and Technologies, CAEST 2019, 19 November 2019, Samara, Russian Federation / Samara State Technical University. - Electronic data. - P. 1-8. – Availableat: <https://www.researchgate.net/publication/340740604>;

- статьи в изданиях из перечня ВАК России:

5. Дубинецкий, В. В. Буровой шлам в производстве изделий строительной керамики [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин // Строительные материалы. – 2015. - № 4. – С. 75-76;

6. Дубинецкий, В.В. Буровой шлам как источник сырья для производства строительной керамики пластического формования [Электронный ресурс] / В.В. Дубинецкий // Инженерный вестник Дона. – 2015. - № 4. - Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4y2015/3456>;

7. Дубинецкий, В. В. Стеновая керамика на основе высококальцинированного сырья Оренбуржья [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин, Н.В. Бутримова // Строительные материалы. – 2016. - № 12. – С. 55-58;

8. Дубинецкий, В. В. Синтез модифицированного керамического материала на базе кальцийсодержащего техногенного сырья [Текст] / В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин, Н.В. Бутримова // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. - №11. – С. 66-71;

9. Дубинецкий, В.В. Формирование фазового состава керамического камня с использованием высококальциевого бурового шлама [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, А.В. Дорошин, А.И. Кудяков // Строительные материалы. – 2018. - №. 4. - С.9-12;

10. Дубинецкий, В.В. Исследование влияния модифицирующих добавок на морозостойкость и свойства керамики [Текст] / В.А. Гурьева, А.В. Дорошин, В.В. Дубинецкий // Строительные материалы. – 2018. – № 8. - С. 52-57;

11. Дубинецкий, В.В. Особенности подготовки шихты с добавкой карбонатсодержащего отхода бурения в производстве керамического кирпича на основе суглинков [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, Н.В. Бутримова // Строительные материалы. – 2019. – № 4. - С. 12-17;

12. Дубинецкий, В.В. Химический метод активации карбонатсодержащих сырьевых компонентов в технологии производства керамического кирпича методом полусухого прессования [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий // Строительные материалы. – 2021. – № 9. - С. 28-31;

13. Дубинецкий В.В. Керамический кирпич полусухого прессования на основе композиции алюмосиликатного сырья и минерального продукта отходов бурения / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий // Строительные материалы. – 2023. – № 9. С. 18–22.

- статьи, опубликованные в других научных журналах и изданиях:

14. Дубинецкий, В. В. Применение бурового нефтешлама в производстве искусственного камня [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, Н. В. Бутримова, К. М. Вдовин // Инновационные строительные технологии. Теория и практика: материалы 2-ой Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 45-летию юбилею архитектурно-строительного факультета ОГУ. 2015 г., Оренбург: ОГУ, 2015. – С. 252-256;

15. Дубинецкий, В.В. Экономическая эффективность применения буровых шламов в производстве строительных материалов [Текст] / В.А. Гурьева, Н.В. Бутримова, В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин // Инновационные строительные технологии. Теория и практика: материалы 2-ой Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 45-летию юбилею архитектурно-строительного факультета ОГУ. 2015 г., Оренбург: ОГУ, 2015. – С. 241-246;

16. Дубинецкий, В.В. Буровой шлам в качестве добавки в керамический кирпич [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, Н.В. Бутримова, К.М. Вдовин // Молодой ученый. – 2015. – №11.1. – С. 137 – 139;

17. Дубинецкий, В.В. Разработка составов керамических масс на основе отходов промышленности с высоким содержанием оксида кальция [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, Н.В. Бутримова, К. М. Вдовин // Молодой ученый. –2016. – №10.6. – С. 110 – 114;

18. Дубинецкий, В.В. Стеновая керамика на основе карбонатсодержащего бурового шлама и суглинка [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий // Актуальные задачи фундаментальных и прикладных исследований: материалы Междунар. науч.-практ. конф., 20 нояб. 2018 г., - Оренбург: ОГУ, 2018. – С. 199 – 203;

19. Дубинецкий, В.В. Буровые отходы Оренбуржья в технологии керамического кирпича [Текст] / А.И. Альбакасов, А.В. Власов, Т.А. Горяйнова, В.В. Дубинецкий // Актуальные задачи фундаментальных и прикладных исследований: материалы Междунар. науч.-практ. конф. - Оренбург: ОГУ, 2020. - С. 411-421;

20. Дубинецкий, В.В. Формирование фазового состава керамического черепка с использованием карбонатсодержащего отхода бурения [Текст] / В.А. Гурьева, А.В. Дорошин, Т.А. Горяйнова, В.В. Дубинецкий // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Материалы Всероссийской научно-методической конференции. - Оренбург: ОГУ, 2020. – С. 88-94;

21. Дубинецкий, В.В. Научно-методологические основы выбора кислотного состава для химической активации карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения [Электронный ресурс] / В. А. Гурьева, Т.А. Горяйнова, А.В. Дорошин, В.В. Дубинецкий // Актуальные проблемы интеграции науки и образования в регионе: материалы Всерос. науч.-практ. конф. - Оренбург: ОГУ, 2022. - С. 488-491. - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48662408>;

- полученные объекты интеллектуальной собственности:

22. Патент на изобретение № 2646292 РФ, Шихта для изготовления керамического рядового кирпича / В.В. Дубинецкий, В.А. Гурьева, К.М. Вдовин // заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ОГУ». - Государственный реестр изобретений Российской Федерации 02 марта 2018 г.;

23. Патент на изобретение № 2750796 РФ, Способ получения изделий строительной керамики / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий // заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ОГУ». - Государственный реестр изобретений Российской Федерации 02 февраля 2021 г.