

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИНИСТОЙ ЧАСТИ “ХВОСТОВ” ГРАВИТАЦИИ ЦИРКОН-ИЛЬМЕНитОВЫХ РУД, ПИРИТНЫХ ОГАРКОВ И ВОЛЛАСТОНИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЧЕРЕПИЦЫ

© 2008 Е.С. Абдрахимова¹, В.З. Абдрахимов²

¹ ПК “Наука”, г. Усть-Каменогорск, Казахстан,

² Самарский государственный архитектурно-строительный университет

Исследования показали, что использование в составе керамических масс для производства черепицы глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд, пиритных огарков и волластонита позволяет получить высококачественные изделия без деформационных искривлений. Экспериментальные данные, учитывающие совместное влияние компонентов на физико-механические показатели черепицы, достаточно хорошо описываются методом линейной регрессии.

В работах [1-3] была показана принципиальная возможность использования глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) и пиритных огарков в производстве черепицы без применения традиционного природного сырья. Полученная S-образная черепица по физико-механическим показателям отвечала требованиям ОСТ 21-32-84. Однако полученная черепица имеет высокую усадку (8-10%), что может привести к деформационным искривлениям изделий.

Для снижения усадки в керамические массы для производства черепицы вводили волластонит. Химический состав исследуемых компонентов приведен в табл. 1.

Глинистая часть “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) образуется после дезинтеграции и грохочения руды в виде пульпы влажностью 37-45%, цвет от светло-желтого до розового, плотность 2,36-2,42 г/см³. ГЦИ, по существу, представляет собой тугоплавкую глину, но имеет сложный минеральный состав, включающий, в отличие от традиционных тугоплавких глин, более 10 минералов, и имеет повышенное содержание

оксида железа (Fe_2O_3 более 5%) [4].

Минералогический состав ГЦИ представлен следующими минералами, мас. %: каолинит + иллит 43-48, гидрослюда + монтмориллонит 8-12, кварц 13-16, полевошпат 18-20, кальцит 2, циркон 2, ильменит 3, оксиды железа 3, содержание органических примесей 0,8-0,98.

Пиритные огарки являются отходами серной кислоты и использовались в качестве отощителя и интенсификатора спекания при производстве черепицы.

Минералогический состав пиритных огарков в основном представлен гематитом. Для оксида железа известны полиморфные модификации: устойчивая α – модификация или гематит ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) и неустойчивая $\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$ модификация образуется при нагревании Fe_3O_4 в окислительной среде 220°C [[5]].

В составах керамических масс использовался волластонит Хайрузовского месторождения [[6]].

Волластонит – метасиликат кальция ($\beta - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) полиморфен; кристаллизуется в двух модификациях – α и β [[6]]. Высоко-

Таблица 1. Химический состав компонентов

Компоненты	Содержание оксидов, %						
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O	П.п. п.
Глинистая часть «хвостов» гравитации (ГЦИ)	58,74	21,39	1,76	1,22	6,21	1,82	7,34
Пиритные огарки	28,5	7,9	2,2	1,71	54,8	2,42	
Волластонит	47,9	1,8	42,1	1,2	0,9	0,4	4,6

температурную α -модификацию называют псевдоволластонитом, а собственно волластонит – его низкотемпературная β -модификация. По мнению авторов работы [7] волластонит создает плотный каркас, препятствующий изменению прежнего объема, т.е. снижает усадку керамических изделий.

Для Хайрузовского волластонита характерны удлиненные таблитчатые и игольчатые кристаллы (рис. 1).

При исследовании на нагревательном микроскопе МНО-2 размягчение волластонита наблюдается при температуре 1350, плавление при 1380, а текучести при 1400 °С. Минералогический состав представлен следующими минералами, мас. %: волластонит – 74, кварц – 5, кальцит – 10, полевошпат – 2, эпидот – 2, диопсид – 7.

В настоящей работе исследовано влияние волластонита на физико-механические свойства черепицы

Для изучения влияния волластонита на физико-механические показатели кирпича были исследованы составы, приведенные в табл. 2.

Черепицу изготовляли методом пластического формования при влажности 20-22%, затем высушили до остаточной влажности не более 7-8% и обжигали при температуре 1050°С.

При исследовании зависимости между содержанием пиритных огарков, волластонита и основными физико-механическими показателями черепицы использовался достаточно распространенный метод линейной регрессии. Этот метод позволяет выявить, как изменения переменных влияют на физико-механические показатели [2]. Модель строится на основании результатов фактического эксперимента и аналитически описывает зависимость результатов серии опытов.

При проведении экспериментов некоторые факторы, такие как давление прессования и температура обжига, не изменяли своих значений. Поэтому влияния на полученные результаты они не оказывали. Таким образом, определяющим фактором качества кирпича является единственный показатель – процентное содержание шлака в массе. Эксперимент

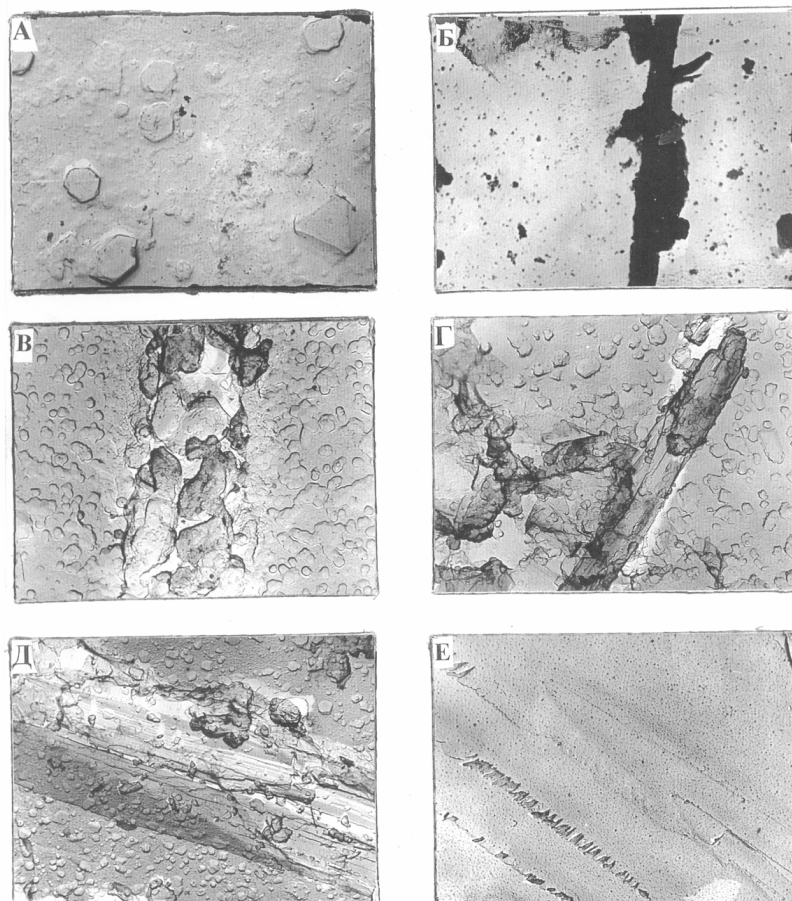


Рис. 1. Электронное фото, увеличение: а, б х16000; в, г х31000; д, е х17000

Таблица 2. Составы керамических масс

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ)	100	95	90	85	80	75	70	65	60
Пиритные огарки	—	5	5	8	10	13	15	18	20
Волластонит	—	—	5	7	10	12	15	17	20

состоял из 9 опытов. В первом опыте независимые переменные X_1 и X_2 принимали минимальные значения, равные 0%. Во втором опыте содержание пиритных огарков составляло $X_1=5$, а волластонита $X_2=0$. В каждом последующем опыте содержания пиритных огарков и волластонита увеличивали, а в последнем опыте X_1 и X_2 принимали максимальное значение равное по 20% (табл. 2). Зависимость физико-механических показателей черепицы от содержания пиритных огарков и волластонита представлена в табл. 3.

Выбор формы поверхности, моделирующей экспериментальные результаты, обоснован проведенным дисперсионным анализом полученных данных [2]. Первым этапом исследования было построение регрессионных моделей зависимостей механической прочности, водопоглощения, усадки и морозостой-

кости от содержания компонентов в составе керамических масс в линейном приближении, т.е.

$$Y_i = F(X_1, X_2) = a + bX_1 + cX_2, \quad (1)$$

где $Y_i (i=1 \dots 4)$ – физико-механические показатели; X_1 – содержание пиритных огарков, X_2 – содержание волластонита.

Подбор параметров осуществляется на основе метода наименьших квадратов (сумма квадратов отклонений стремится к минимуму). В табл. 4 приведены значения параметров функций Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 и коэффициент детерминированности (R^2), рассчитанные для линейной модели.

Графики линейных поверхностей (1) и экспериментальные точки представлены на рис. 2.

Анализ табл. 4 и графиков на рис. 2 показывает, что зависимость параметров Y_i и

Таблица 3. Зависимость физико-механических показателей черепицы от содержания пиритных огарков и волластонита

Показатели	Составы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание пиритных огарков, % (X_1)	0	5	5	8	10	13	15	18	20
Содержание волластонита, % (X_2)	0	0	5	7	10	12	15	17	20
Водопоглощение, % (Y_1)	11,8	11,5	11,6	12	12,2	12,4	12,8	13,2	14
Прочность при изгибе, МПа (Y_2)	17	17,5	18	20	23	22	20	18	16
Усадка, % (Y_3)	5,6	5,8	5,5	5,2	5,0	4,8	4,2	3,7	3,4
Морозостойкость, циклы (Y_4)	42	45	47	50	52	50	48	45	40

Таблица 4. Значения параметров функций Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 и коэффициент R^2

	$Y_1(X_1, X_2)$	$Y_2(X_1, X_2)$	$Y_3(X_1, X_2)$	$Y_4(X_1, X_2)$
a	11,33686	19,20994	5,94455	47,28846
b	0,01792	-0,22708	-0,02208	-0,22500
c	0,09051	0,23205	-0,09564	0,16923
R^2	0,870	0,027	0,936	0,011

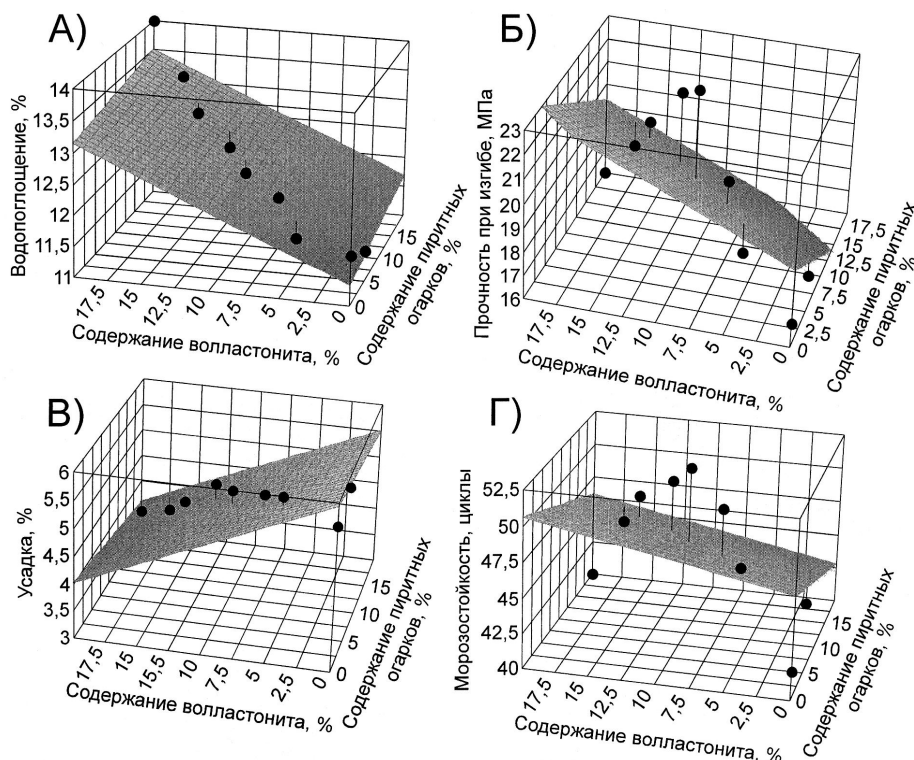


Рис. 2. Зависимость физико-механических показателей от содержания в керамических составах пиритных огарков и волластонита:
а – водопоглощение; б – прочность при изгибе; в – усадка; г – морозостойкость

Y_3 от содержания пиритных огарков и волластонита хорошо объясняется линейной зависимостью (1), так как их коэффициенты детерминации (R^2) принимают значения 0,870 и 0,936 соответственно, а величина F-наблюдаемого значения ($F=312,54$) позволяет сделать вывод о том, что характер взаимодействия между переменными не является случайным. В то время как зависимость параметров Y_2 и Y_4 носит явно нелинейный характер, так как их коэффициенты детерминации (R^2) принимают значения 0,027 и 0,011 соответственно.

На втором этапе проанализируем следующую независимость:

$$Y_i = a + bX_1 + cX_2 + dX_1X_2 + eX_1^2 + fX_2^2 \quad (2)$$

где, как и на первом этапе, Y_i ($i=1 \dots 4$) ss физико-механические показатели; X_1 ss содержание пиритных огарков, X_2 ss содержание волластонита

Для каждой из зависимостей Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 были определены значения параметров (с помощью метода наименьших квадратов), найден коэффициент детерминации R^2 , а также вычислены и построены 95% доверительные интервалы.

Для случая множественной регрессии

доверительный интервал для условного математического ожидания зависимой переменной $M_{x_0}(Y)$ можно получить из следующего соотношения:

$$y_{x_0} - t_{1-\alpha; k} s_{y_{x_0}} \leq M_{x_0}(Y) \leq y_{x_0} + t_{1-\alpha; k} s_{y_{x_0}} \quad (3)$$

где y_{x_0} – групповая средняя, определяемая по уравнению регрессии,

$s_{y_{x_0}} = s \sqrt{X_0'(X'X)^{-1}X_0}$ – стандартная ошибка групповой средней, $t_{1-\alpha; k}$ – коэффициент, вычисленный по таблице Стьюдента при уровне значимости α и k степенях свободы (в нашем случае $\alpha=0,05$, $k=7$).

Значения параметров и модельные функции (2) с доверительными интервалами представлены на рис. 3 и в табл. 5.

Полученная модель (2) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные (за исключением случая с параметром Y_2 , где аппроксимацию можно считать удовлетворительной ($R^2=0,79$), но в целом правильно передающей характер зависимости), при этом коэффициент детерминации принимает значения $R^2 > 0,96$.

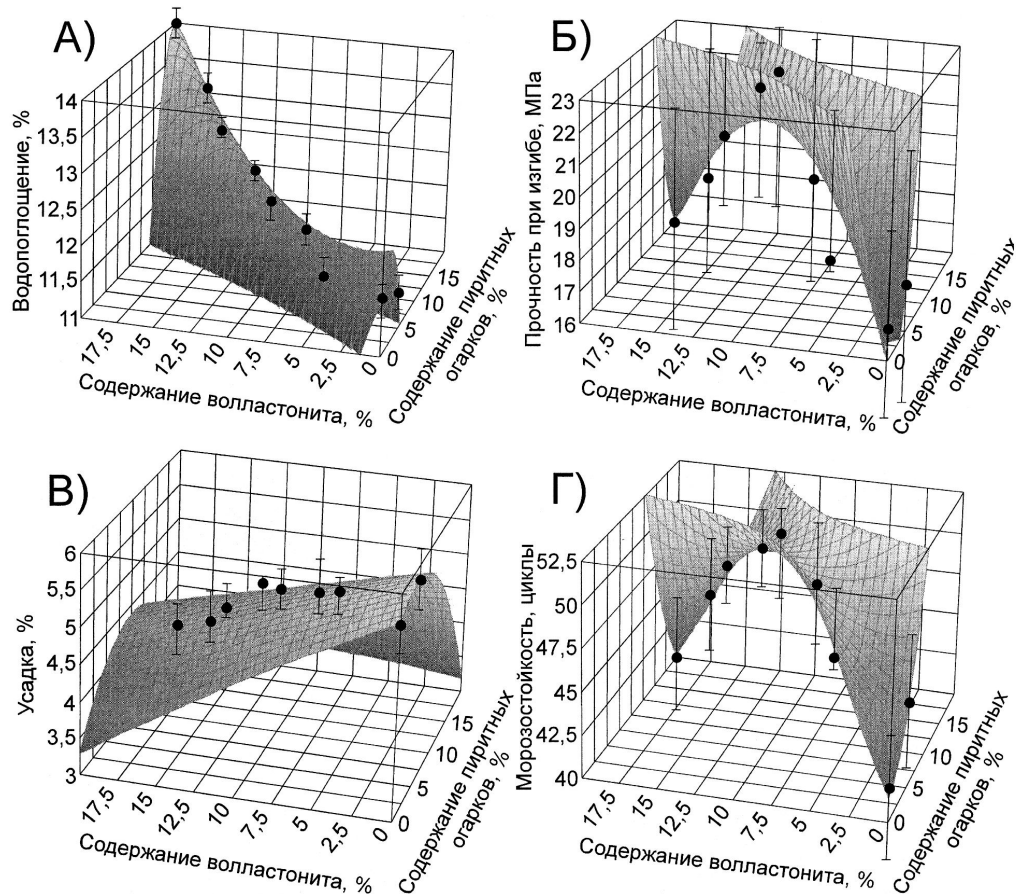


Рис. 3. Графики зависимостей водопоглощения, прочности при изгибе, усадки и морозостойкости от содержания пиритных огарков и волластонита:
а) – водопоглощение; б) – прочность при изгибе; в) – усадка; г) – морозостойкость

Таблица 5. Значения параметров функций Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 вида (2) и коэффициент R^2

	$Y_1(X_1, X_2)$	$Y_2(X_1, X_2)$	$Y_3(X_1, X_2)$	$Y_4(X_1, X_2)$
<i>a</i>	11,76000	16,07272	5,61636	41,40000
<i>b</i>	0,45300	-0,84409	0,08945	0,07000
<i>c</i>	-0,50100	1,93500	-0,09800	1,87000
<i>d</i>	0,17800	-0,43363	0,00618	-0,30000
<i>e</i>	-0,10100	0,22591	-0,01054	0,13000
<i>f</i>	-0,06900	0,15318	-0,00091	0,07000
R^2	0,994	0,785	0,991	0,965

Таким образом, экспериментальные данные, учитывающие совместное влияние компонентов на физико-механические показатели черепицы, достаточно хорошо описываются выбранными зависимостями. С точностью, принятой в практических расчетах, приведенные модули дают достаточно хорошие результаты, поэтому их можно оставить в приведенном здесь виде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахимов А.В., Абдрахимов В.З. Использование техногенного сырья в производстве черепицы // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2002. №12.
2. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов А.В., Абдрахимов В.З., Абдрахимов Д.В., Агафоно-

- ва Н.С. Влияние содержания оксида Fe_2O_3 на физико-механические показатели черепицы // *Материаловедение*. 2007. №5.
3. Абдрахимов А.В., Абдрахимов В.З. Фазовые превращения при обжиге черепицы из техногенного сырья // *Изв. вузов. Строительство*. 2003. №12.
4. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов Д.В., Абдрахимов А.В. Глинистая часть “хвостов” гравитации циркон-илменитовых руд – сырье для производства керамических материалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2005. №5.
5. Литвинова Г.И., Пирожкова В.П. Петрография неметаллических включений. М: Металлургия. 1972.
6. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Использование волластонита в производстве керамических изделий // *Материаловедение*. 2004. №10.
7. Петров В.П., Белянкина Е.Д., Чистяков Б.З., Козырев В.В. Волластонит М: Наука, 1982.

ECOLOGICAL AND PRACTICAL ASPECTS OF USE OF THE CLAY PART OF “TAILS” OF GRAVITATION ZIRCON - ILMENYTS OF ORES, PIRITS CANDLE ENDS AND VOLASTONYT IN MANUFACTURE OF THE TILE

© 2008 E.S. Abdrakhimova¹, V. Z. Abdrakhimov²

¹ PK “Science”, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

² Samara State Architecture-Building University

Researches have shown, that use in structure of ceramic weights for manufacture of a tile of a clay part of “tails” of gravitation zircon - ilmenyts of ores, pirits candle ends and volastonyt allows to receive high-quality products without deformation curvatures. The experimental data which are taking into account joint influence of components on physicomechanical parameters of a tile, are well enough described by a method of linear regress