

На правах рукописи



Дубинецкий Виктор Валерьевич

**КЕРАМИЧЕСКИЙ КИРПИЧ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА БУРЕНИЯ**

Специальность

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Оренбург - 2019

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

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, доцент **Гурьева Виктория Александровна**

**Официальные оппоненты:**

**Чумаченко Наталья Генриховна** – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Производство строительных материалов, изделий и конструкций»;

**Яценко Наталья Дмитриевна** - доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный университет им. В.Г. Шухова».

Защита состоится «21» декабря 2019 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.052.03 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/>.

Рассылка автореферата состоится «12» ноября 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат технических наук, доцент



Х.Р. Зайнулабидова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В условиях постоянно растущих цен на сырье и энергоносители одной из основных задач является разработка энергоэффективных, ресурсосберегающих технологий строительных материалов, среди которых особый интерес благодаря комплексу физико-механических показателей, экологичности и архитектурной выразительности представляют керамические стеновые изделия. Это определяет актуальность развития отрасли производства строительной керамики.

Стабильность технологии производства и получение конечной продукции с заданными свойствами определяют повышенную потребность в качественном сырье. Однако ограниченность разрабатываемых месторождений кондиционных глин на территории РФ, существенные расходы на его добычу и транспортировку вынуждают предприятия отказываться от качественного привозного сырья и использовать в производстве местные глины, как правило, характеризующиеся низкой пластичностью и присутствием в их составе различных примесей.

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.

Таким образом, для решения перечисленных проблем в области строительного материаловедения перспективной является разработка 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: В.Д. Котляр, Б.К. Кара-Сал, Л.Л. Масленникова, А.Ю. Столбоушкин, Н.Г. Чумаченко, Н.Д. Яценко, R. Socolar, S. Gerl и др. направлены на расширение сырьевой базы и разработку технологии керамических материалов. Однако, вопросы разработки технологии керамического кирпича на основе композиции широко распространенных глинистых пород - суглинков, супесей, характеризующихся нестабильностью составов и свойств, не соответствующих требованиям стандартов, предъявляемым к сырью для керамических материалов, и карбонатсодержащих отходов бурения (далее КОБ),

влияние химического и минералогического составов КОБ на процессы формирования структуры, технологические параметры производства и свойства кирпича данного состава, ранее не изучены и требуют решения.

**Объект исследования** – керамический кирпич на основе суглинистого сырья и карбонатосодержащего отхода бурения.

**Предмет исследования** – технология производства композиционного керамического материала, процессы фазо – и структурообразования, свойства кирпича.

**Цель диссертационной работы** – разработать керамический кирпич с улучшенными физико-механическими параметрами на основе композиции умеренно – пластичной глины – суглинка и карбонатосодержащего отхода бурения.

Для достижения поставленной цели предусматривалось решение следующих задач:

– обосновать возможность применения отходов бурения с повышенным содержанием карбонатных пород в качестве эффективной добавки в композиции с суглинком для производства керамического кирпича;

– выявить оптимальное количество карбонатосодержащего отхода бурения в керамических массах и разработать методику подготовки сырья с целью повышения его активности в условиях пирогенного синтеза кирпича;

– изучить влияния композиции КОБ и суглинка на физико-химические процессы фазо - и структурообразования керамического кирпича и его морозостойкость;

– разработать рациональные технологические принципы, обеспечивающие формирование структуры керамического кирпича на основе суглинка и КОБ, физико-механические характеристики которого удовлетворяют условиям ГОСТ 530-2012;

– провести опытно-промышленную апробацию полученных результатов исследований и оценить их технико-экономическую эффективность.

**Научная новизна работы.** Теоретически обосновано и подтверждено экспериментальными исследованиями причинно-следственные связи свойств исходного сырья (КОБ и умеренно-пластичных суглинков) и технологических принципов с процессами фазо- и структурообразования керамического кирпича, физико-механические характеристики которого удовлетворяют требованиям ГОСТ 530-2012. При этом:

– доказано и научно-обосновано применение КОБ в производстве кирпича, обеспечивающее в композиции с суглинком его активное влияние на свойства формовочных масс, процессы фазо- и структурообразования керамического черепка в условиях пирогенного синтеза, физико-механические свойства керамического кирпича;

– разработана методика обработки карбонатосодержащего отхода бурения на амбаровых площадках 3 % раствором HCl, обеспечивающая: химическое разрушение структуры арагонита, доломита до обжига, безопасное выделение CO<sub>2</sub> и воды, образование CaCl<sub>2</sub> в твердом виде с плотностью 2,51 г/см<sup>3</sup> и раствора

$\text{CaCl}_2[\text{OH}_2]$ , который при  $t = 260 \text{ }^\circ\text{C}$  обезвоживается и плавится в интервале  $t = 772 - 782 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{CaCl}_2$ , интенсифицируя образование жидкой фазы в структуре и спекание кирпича, что позволило снизить температуру его обжига на  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

– установлено, что легкоплавкая суглинистая оболочка частиц ОКОБ оплавляется фрагментально, определяя точечный механизм спекания частиц пресс- порошка, и их последующую агрегацию расплавом. Диссоциация кальцита суглинка при обжиге обуславливает укрупнение диаметра пор и формирование переходной, безопасной и опасной пористости в соотношении 1:7,9:8,9, что обеспечивает паропроницаемость и работу кирпича в естественных условиях;

– выявлены 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  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$ . Установлено формирование на оплавленных поверхностях гранул спутанно-волоконистых агрегатов, в которых длина волокон изменяется от десятых долей до 1—2 мм, что характерно для анортита и подтверждает его образование. Вследствии изоморфного замещения в силикатах кальция  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  из расплавов образуется геденбергит.

#### **Теоретическая значимость работы заключается в том, что:**

– выявлены особенности химического и минералогического составов и термические свойства исходного сырья, обеспечивающие его активное влияние на свойства формовочных масс, процессы фазо- и структурообразования керамического черепка в условиях пирогенного синтеза, физико-механические свойства керамического кирпича;

– разработанная методика обработки КОБ на амбаровых площадках 3 % раствором  $\text{HCl}$  обеспечивает принципиально новое техническое решение и определяет его активацию при подготовке к процессам термического синтеза;

– теоретически обоснованы закономерности взаимосвязи содержания КОБ и ОКОБ и режимов технологии на переделах помола, формования, термической обработки с физико-механическими характеристиками керамического кирпича в соответствии с требованиями ГОСТ 530-2012;

– установлено, что образование анортита происходит по двум схемам: в результате перекристаллизации полевых шпатов и частичного замещения атомов кремния атомами алюминия, и, при избыточном содержании  $\text{CaO}$  в шихте, кристаллизацией продукта взаимодействия метакаолинита с  $\text{CaO}$ .

#### **Практическая значимость диссертационного исследования:**

– внедрена в ходе опытно-промышленных испытаний в условиях производства методика обработки КОБ 3 % раствором  $\text{HCl}$ , позволяющая при хранении ОБ на полигоне химически разрушить структуру карбонатных пород с удалением  $\text{CO}_2$  и исключить при обжиге в результате газовой выделения разрыхление структуры и снижение плотности готового кирпича;

– разработан патентозащищенный технологический регламент на производство керамического кирпича на основе умеренно - пластичного суглинка с добавкой ОКОБ в количестве 40 %, обеспечивающий по отношению к заводско-

му изделию-аналогу увеличение предела прочности при изгибе на 5,3 %, предела прочности на сжатие - на 21,2 %, снижение водопоглощения на 0,2 %, повышение морозостойкости до 75 циклов;

– апробирована на предприятиях: ООО «Керамик» (г. Бугуруслан), ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод» (г. Бузулук) разработанная ресурсо- и энергосберегающая технология производства керамического кирпича с улучшенными свойствами на основе композиции суглинистого сырья и 40 % ОКОб методом полусухого прессования, обеспечивающая: сохранение целостности и однородности структуры сырца в течении всего технологического цикла, снижение температуры сушки на 50 °С, обжига до 100 °С, высокую плотность кирпича 1875 кг/м<sup>3</sup>, марки М150 и F75, общую пористость менее 30 %;

– определены перспективы практического использования керамического кирпича с эффективной добавкой ОКОб до 40 % в строительстве и смежных отраслях промышленности. Применение комплекса разработанных технологических решений позволяет снизить себестоимость кирпича на 4,9 %, уменьшить расходы нефтедобывающей компании на строительство и эксплуатацию шламохранилищ на 20 % и затраты на восстановление экологии региона на 8,5 %.

**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:**

– установленные особенности составов умеренно-пластичных суглинков и КОБ и влияние их композиции на технологические режимы переделов подготовки, формования, сушки и обжига изделия-сырца;

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

– разработанный метод обработки КОБ при его хранении в амбарах и установленные закономерности активации фазообразования и формирования микроструктуры композита, математические и физические зависимости результирующих технических параметров синтезированного кирпича;

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

**Достоверность результатов исследований**, основных научных положений, сформулированных выводов и разработанных рекомендаций, представлен-

ных 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), 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.); «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.).

**Публикации.** Основные результаты исследования опубликованы в 14 научных статьях, в том числе **6 статей** в российских рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК, **2 статья** в издании, входящем в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus. Получен патент на изобретение РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 170 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 191 страницах, содержит 56 рисунков и 31 таблицу.

## 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 отходы бурения, 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 глин

Месторождение глин	Химический состав (содержание оксидов), масс. %								
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{CaO}$  и типичное количество  $\text{MgO}$  ( $\Sigma=21,74\%$ ) 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 песчанистый 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 исследовались усредненные пробы минеральной части отхода бурения (МОБ), взятые с объектов ПАО «Оренбургнефть». Химический состав приведен в таблица 3.

Таблица 3 - Химический состав минеральной части отхода бурения

Содержание оксидов, масс. %										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	SrO	TiO <sub>2</sub>
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 МОБ является высокое содержание оксидов Ca, Mg, что указывает на присутствие карбонатных соединений. Суммарное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> свидетельствует о легкоплавкости отхода. На снижение температуры огнеупорности влияет присутствие Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В ходе отсева пробы МОБ 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 МОБ 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 МОБ 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.

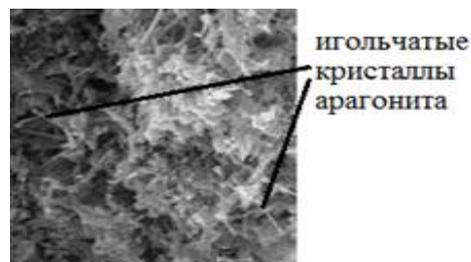


Рисунок 1 - Микроструктура в отраженном свете агрегата МОБ (x 1000)

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

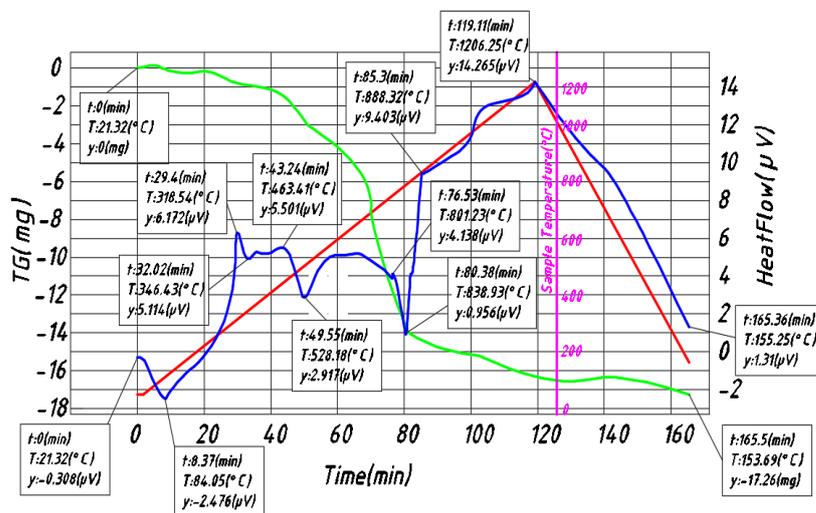


Рисунок 2 - Термограмма МОБ

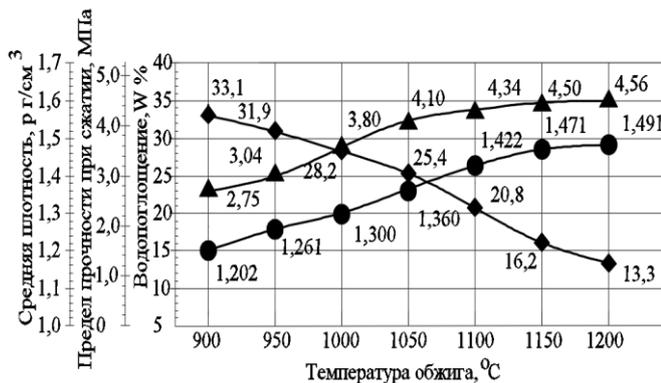


Рисунок 3 - Обжиговые свойства МОБ

- ◆ - водопоглощение, %;
- - средняя плотность г/см<sup>3</sup>;
- ▲ - предел прочности при сжатии, МПа

Таким образом, проведенные исследования позволяют отнести отход бурения к группе карбонатосодержащего сырья (КОБ) с расширенным интервалом спекания. По огнеупорности 1275 °С ОБ 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 КОБ.

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) + КОБ (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).

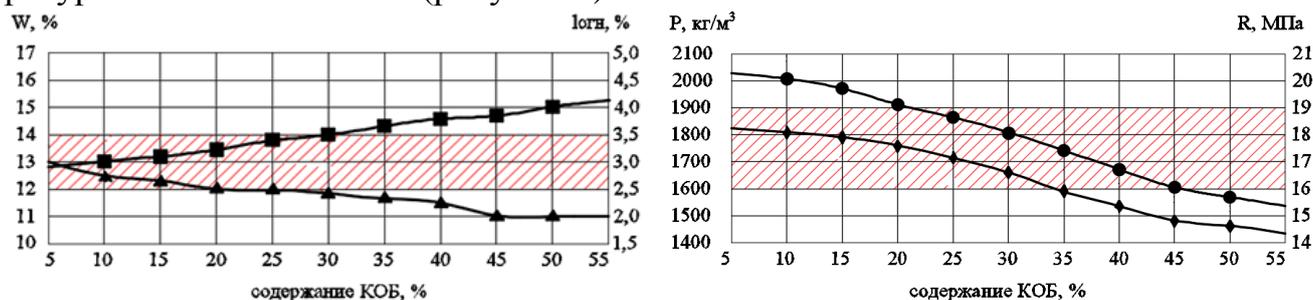


Рисунок 4 - Динамика изменения сушильных и обжиговых свойств образцов в зависимости от состава: суглинок Бугурусланского месторождения + КОБ

—■— - водопоглощение, %; —▲— - огневая усадка, %; —◆— - средняя плотность, кг/м<sup>3</sup>;  
—●— - предел прочности при сжатии, МПа

По результатам проведенных исследований установлено, что ввод КОБ 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 КОБ и протекающей в процессе обжига реакцией декарбонизации. Средняя плотность образцов на суглинках опытных месторождений находится примерно в одинаковом диапазоне, уменьшаясь с увеличением содержания КОБ с 1815 до 1410 кг/м<sup>3</sup>. Огневая усадка образцов на основе суглинков обоих месторождений в зависимости от содержания КОБ 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/м<sup>3</sup>, и выявленных особенностей глин и КОБ. Исходя из анализа полученных результатов, для дальнейших исследований принята шихта состава: суглинок 70 % + КОБ 30 %. Однако образцы данного состава на опытных суглинках после обжига характеризуются относительно невысокой механической прочностью при сжатии, что можно объяснить низкой реакционной способностью частиц КОБ 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).

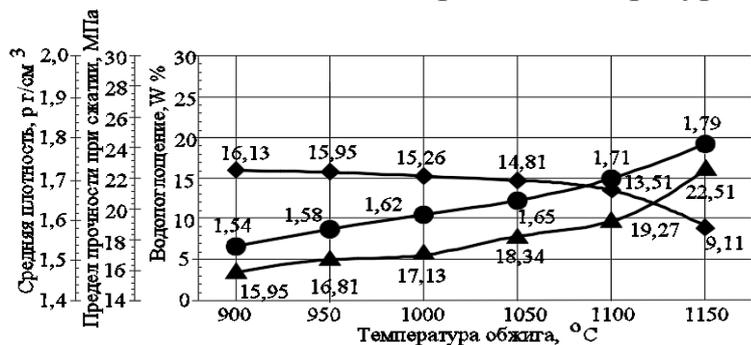


Рисунок 5 - Обжиговые свойства образцов состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КОБ, после 90 минут помола  
 —◆— - водопоглощение, %;  
 —●— - средняя плотность, г/см³;  
 —▲— - предел прочности при сжатии, МПа

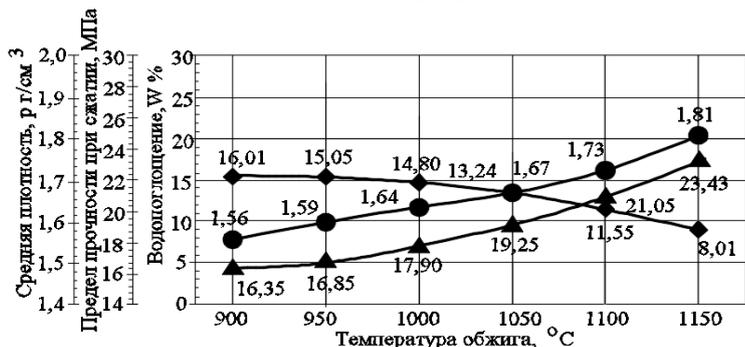


Рисунок 6 - Обжиговые свойства образцов состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30% КОБ, после 120 минут помола  
 —◆— - водопоглощение, %;  
 —●— - средняя плотность, г/см³;  
 —▲— - предел прочности при сжатии, МПа

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.

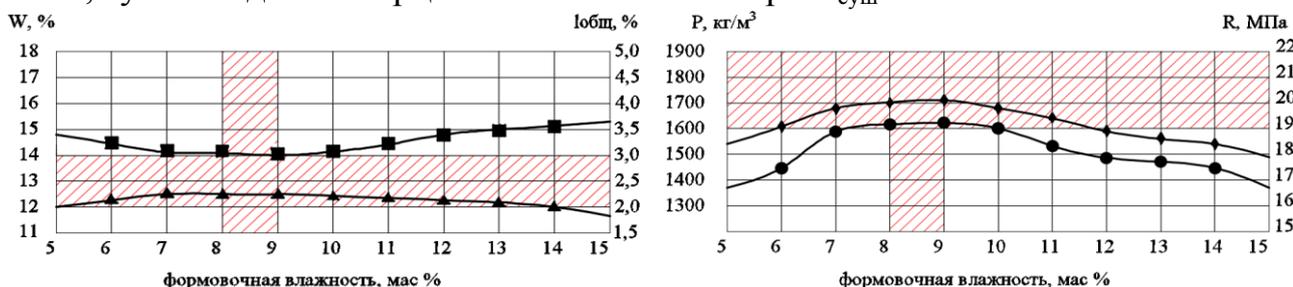


Рисунок 7 - Изменение свойств образцов на основе суглинка Бугурусланского месторождения с добавкой 30 % КОБ в зависимости от формовочной влажности при  $t_{обж} = 1000$  °С  
 —■— - водопоглощение, %; —▲— - усадка, %; —◆— - средняя плотность, кг/м³; —●— - предел прочности при сжатии, МПа

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 КОБ 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.

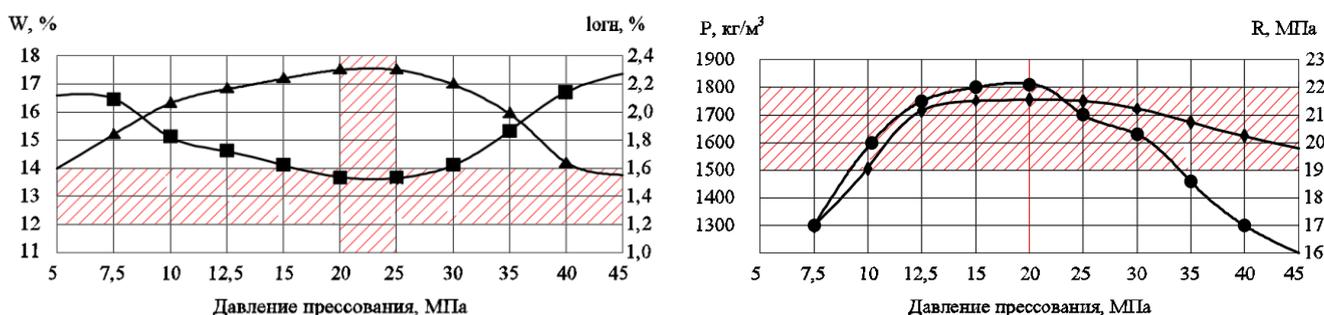


Рисунок 8 - Зависимость свойств образцов керамики состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КОБ при  $W_{\text{форм}} = 9 \%$  в зависимости от давления прессования  
 -■- - водопоглощение, %; -◆- - средняя плотность, кг/м<sup>3</sup>; -●- - предел прочности при сжатии, МПа; -▲- - усадка, %

В результате сравнения полученных результатов образцов, отформованных из масс опытного состава с влажностью 9 %, установлено  $P_{\text{опт}} = 20 \text{ МПа}$ . 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.

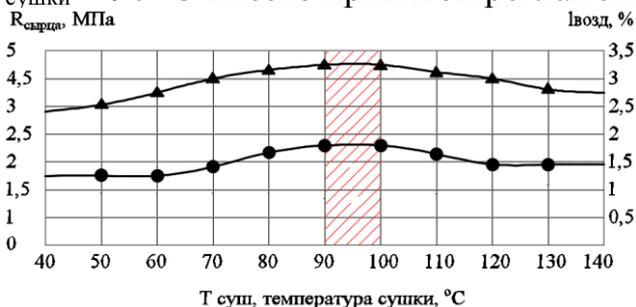


Рисунок 9 - Изменение сушильных свойств изделия-сырца из пресс-порошка состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КОБ с  $W_{\text{форм}} = 9 \%$   
 -●- - предел прочности при сжатии, МПа;  
 -▲- - усадка, %

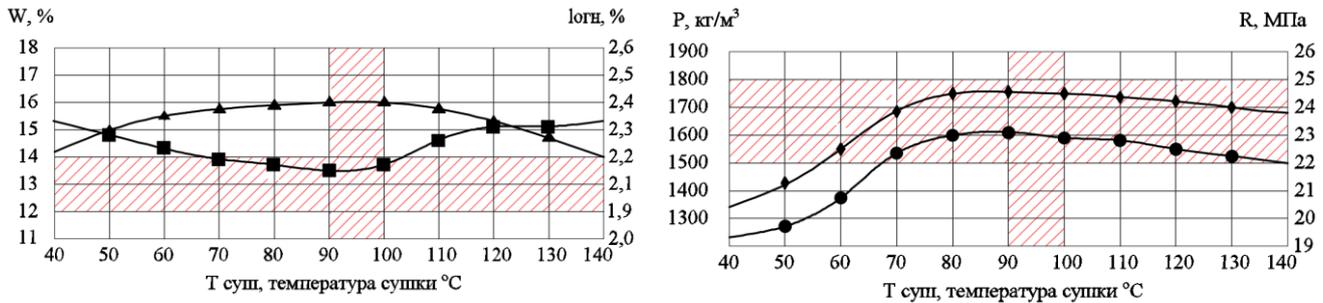


Рисунок 10 - Изменение обжиговых свойств керамики из пресс-порошка состава: Бугурусланский суглинок + 30 % КОБ при  $W_{\text{форм}} = 9\%$ ,  $P = 20$  МПа,  $t_{\text{обж}} = 1000$  °С  
 —■— - водопоглощение, %; —▲— - усадка, %; —◆— - средняя плотность, кг/м<sup>3</sup>;  
 —●— - предел прочности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

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

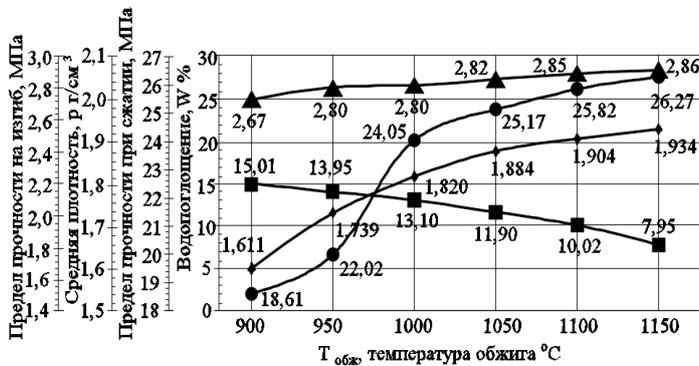


Рисунок 11 - Обжиговые свойства образцов состава суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КОБ, полученных при оптимальных технологических параметрах  
 —■— - водопоглощение, %;  
 —◆— - средняя плотность, кг/м<sup>3</sup>;  
 —●— - предел прочности при сжатии, МПа;  
 —▲— - предел прочности при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

Таким образом, в результате комплексного исследования разработана технология производства керамического кирпича на основе суглинка с добавкой КОБ в количестве 30 % с характеристиками по прочности М 150, что доказывает активное участие КОБ в процессе формирования структуры.

С целью изучения динамики изменения обжиговых свойств, проведен 2-х факторный эксперимент (рисунок 12). В качестве факторов, влияющих на комплекс свойств изделий состава: «суглинок + КОБ», выбраны: содержание в двухкомпонентной шихте КОБ, % по массе ( $X_1$ ) и температура обжига ( $X_2$ , °С).

Анализ полученных результатов позволяет увеличить содержание КОБ в шихте с 30 до 35 % и получить при  $t_{\text{обж}} = 1000$  °С кирпич марки по прочности М150. Однако, данные изменения определяют рост содержания карбонатных пород в шихте. Учитывая отрицательное воздействие карбонатных включений на качество готового изделия, предложен и апробирован метод предварительной обработки КОБ (далее ОКОБ) 3 % раствором HCl. Для этого на полигонах, в хранилищах устраивается площадка из кислотоупорного бетона с установкой конвейера с питателем и промывочными форсунками – разбрызгивателями. В результате обработки происходит безопасное для окружающей среды химическое разрушение структуры карбонатных пород с выделением углекислого газа,

воды, образованием  $\text{CaCl}_2$  в твердом виде с плотностью  $2510 \text{ кг/м}^3$  и небольшого количества раствора  $\text{CaCl}_2[\text{OH}_2]$ .

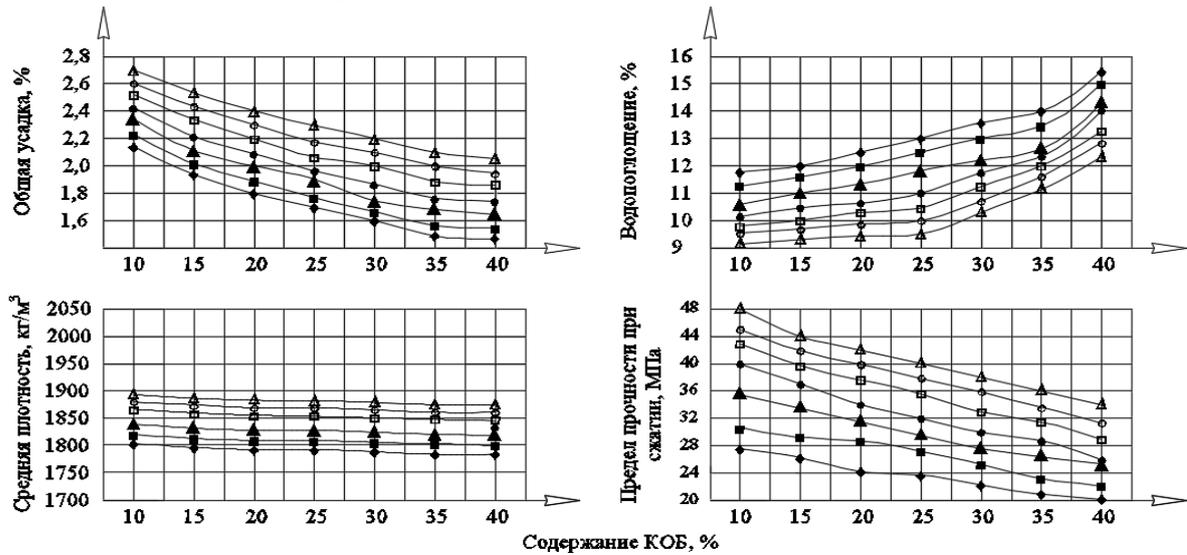


Рисунок 12 - Динамика изменения структурных свойств изделия состава: суглинок Бугурусланского месторождения + КОБ при воздействии системы факторов: содержание КОБ в шихте, %, и температура обжига, °С

—◆— - 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 ОКОБ в количестве 40 % и дальнейший обжиг изделий при температуре  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  позволяет достичь марки по морозостойкости керамического кирпича F75.

Для подтверждения проведены исследования по определению коэффициента насыщения керамики. Установлено, что при увеличении содержания ОКОБ 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 и становится более 0,6, что указывает на переход материала в группу неморозостойкого.

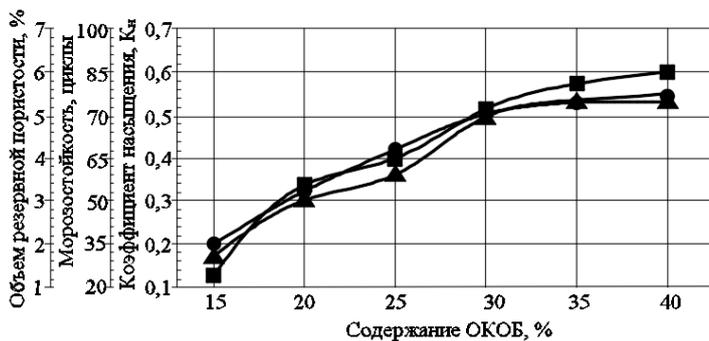


Рисунок 13 - Влияние содержания ОКОБ на объем резервной пористости, морозостойкости и коэффициента насыщения керамики на основе суглинка Бугурусланского месторождения при  $T_{\text{обж}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

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

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

Проведенный анализ фазовых превращений в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в диапазоне температур  $600 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  и расчет теоретически возможных кристал-

лических образований с использованием термодинамических характеристик соединений позволил предположить образование комплекса кристаллических фаз в керамической шихте на основе суглинков опытных месторождений и ОКОБ в период твердо- и жидкофазного спекания.

С целью изучения влияния ОКОБ на формирование фазового состава керамического черепка проведены ДТА и РФА образцов оптимального состава. Эндозффект при  $t = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 14, в), соответствует полному обезвоживанию раствора, в интервале  $t = 772\text{--}782\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\text{CaCl}_2$  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 КОБ определяет при обжиге в интервале  $240\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  изменение его фазового состава и структуры и активизирует его участие в процессах фазо- и структурообразования керамического кирпича.

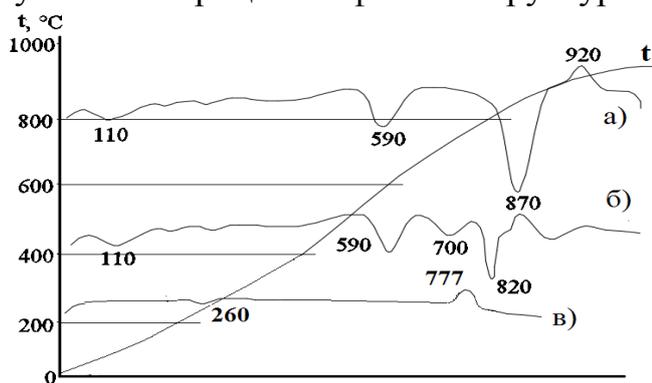


Рисунок 14 - Термограммы  
а- Бугурусланского суглинка;  
б – керамического образца на основе суглинка Бугурусланского месторождения с добавкой 35 % ОКОБ;  
в – КОБ, после обработки 3 % раствором

На термограмме (рисунок 14, б) в отличие от термограммы чистого суглинка (а) отмечается эндотермический эффект с максимумом при температуре  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что соответствует образованию микрорасплава за счет легкоплавких эвтетик щелочных металлов, наблюдается снижение температуры процесса декарбонизации кальцита суглинка с  $870$  до  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ , одновременно метаксаолинит распадается с образованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Формирование расплава и его обогащение щелочными оксидами, переход  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в продуктах разрушения суглинка и

ОКОБ определяют понижение температуры экзоэффекта с  $920$  до  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ , который обусловлен взаимодействием продуктов разрушения метаксаолинита с  $\text{CaO}$ , образованием кристаллов железосодержащих твердых растворов, силикатов и алюминатов Са.

Данные фазовые и структурные изменения обуславливают рост прочностных характеристик образцов на основе Бугурусланского суглинка и ОКОБ. С целью подтверждения сделанных выводов и идентификации новообразований в процессе обжига масс на основе опытных суглинков проведен рентгенофазовый анализ.

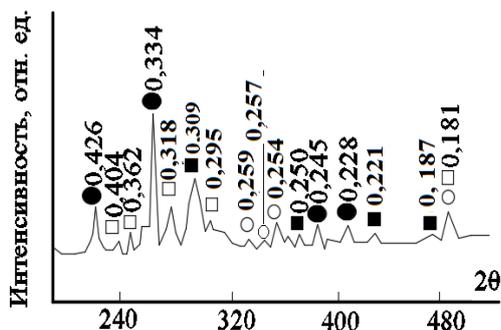


Рисунок 15 - РФА образцов с добавкой 40 % ОКОБ на основе суглинка Бугурусланского месторождения  
□ – анортит; ● – кварц;  
■ – геденбергит; ○ – растворы сложных солей

На рентгенограмме образца с содержанием 40 % ОКОБ (рисунок 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  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$  ( $d$ : 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. Отклонения от теоретического состава чистого волластонита объясняются изоморфным замещением  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др. Кристаллизация твердого раствора сложного состава обусловлена ранней декарбонизацией и разрушением двойных карбонатов при температуре 820 °С, образованием  $\text{CaO}$ . Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов (рисунок 16) подтверждают идентичность процессов фазообразования. Данные изменения объясняют увеличение прочностных свойств образцов.

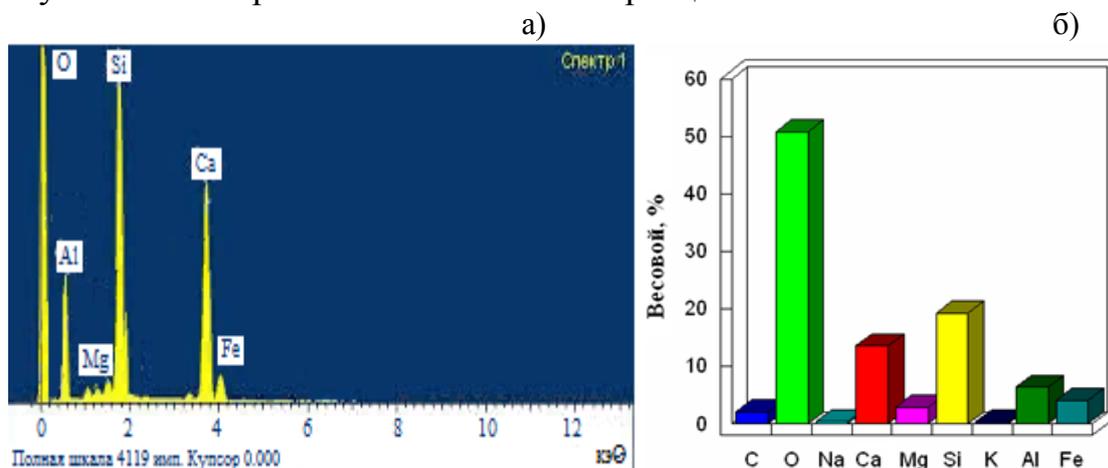
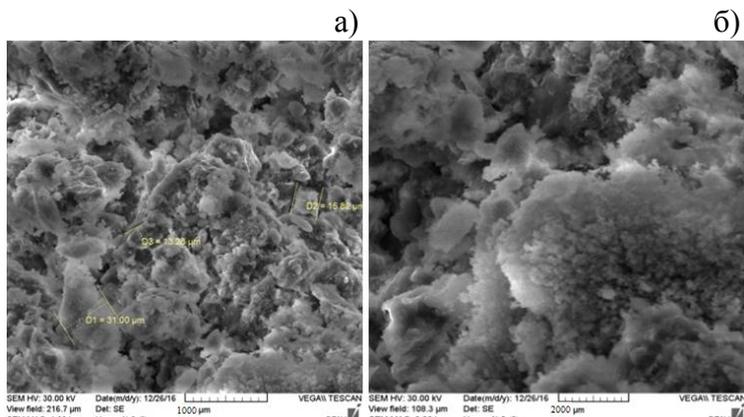


Рисунок 16 - Результаты микроскопического анализа

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

В ходе исследования влияния ОКОБ на формирование структуры керамики на образцах рационального состава выполнено сканирование микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе EVO-40. Из рисунка 17, а, видно, что образец с добавкой 40 % ОКОБ представляет собой неоднородную структуру, характеризующуюся зональным обособлением и поверхностным оплавлением при спекании. В структуре присутствуют поры, вызванные образованием  $\text{CO}_2$  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  $\text{Ca}$ , но и как продукты кристаллизации из расплава, обогащенного ионами кальция. На это указывают кристаллические новообразования в виде спутанно-волокнистых 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.

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

Общая пористость образца менее 30 %. Так как содержание ОКОБ 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 фрагментально (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.

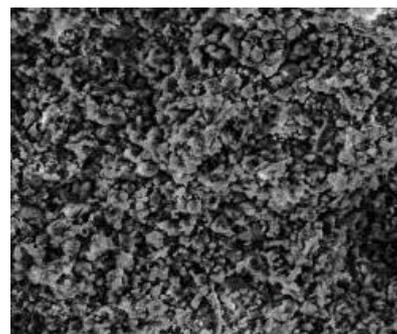


Рисунок 18 - Микроструктура керамического образца состава: суглинок Бугурусланского месторождения 60% + ОКОБ 40%,  $t_{обж} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  при увеличении x 500

Процессы фазо- и структурообразования, установленные на образцах из суглинка Бузулукского месторождения с добавкой 30 % ОКОБ, 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. 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

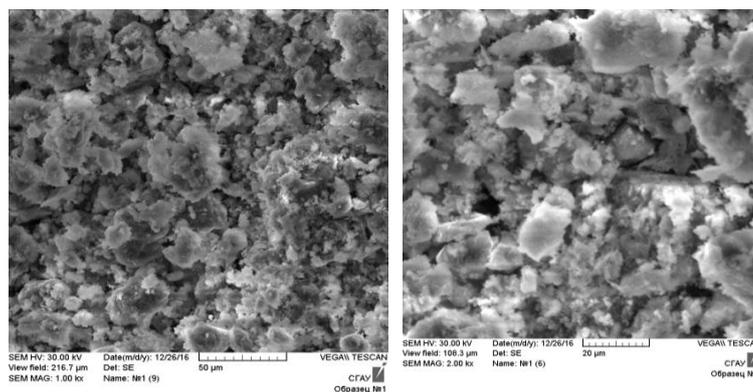


Рисунок 19 - Структура образцов керамики состава: суглинок Бузулукского месторождения 65 + ОКОБ 35%,  $t_{обж} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  при увеличении:  
а - x1000; б - x2000

между собой. Характер спекания частиц пресс-порошка аналогичен - точечно-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).

Установленные фазовые и структурные изменения подтверждают активное участие ОКОБ 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 формочной массы на основе суглинка с добавкой 40 % ОКОБ 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 7,76 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 ОБ ( $CaO = 43,6$  %) 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 °С определяют ОБ как легкоплавкое сырье (огнеупорность 1275 °С) с расширенным интервалом спекания до 150 °С. Для активации технологических свойств ОБ и суглинков необходимо разработать комплекс технологических приемов и режимов.

2 Установленная эффективность совместного помола суглинка с добавкой КОБ в течение 120 минут обеспечивает модификацию гранулометрии сырья, рост числа пластичности масс в 1,8 – 2,0 раза, увеличение прочности сырца на

9,6 - 10,5 % и его стойкость к деформациям на переделах сушки и обжига, что обеспечивает улучшенные показателями изделий опытных составов по отношению к заводским изделиям: снижено водопоглощение на 3,3 %, увеличен предел прочности при сжатии МПа от 6,6 до 14,6 %.

3 Разработанные патентозащищенные составы и энергосберегающие технологические режимы производства керамического кирпича методом полусухого прессования, позволяют по сравнению с действующим заводом: снизить максимальную температуру сушки со 120 до 90 °С и продолжительность выдержки при  $t_{\max}$  с 4,0 часов до 3,5 часов, температуру обжига - на 50 -100 °С с выдержкой при  $t_{\max}$  4,0 часа, вместо 4,5 и обеспечивают получение керамического кирпича М125 и М150.

4 Разработанная методика обработки карбонатсодержащих отходов бурения непосредственно на амбаровых площадках 3 % раствором HCl обеспечивает безопасное для людей и окружающей среды химическое разрушение структуры арагонита, доломита с выделением углекислого газа, воды и образованием  $\text{CaCl}_2$ , который плавится в интервале  $t = 772 - 782$  °С, интенсифицируя процессы фазо- и структурообразования керамического кирпича. Полученные аналитические выражения доказывают целесообразность получения по разработанным режимам ресурсо – и энергосберегающей технологии керамического кирпича с содержанием ОКОБ в шихте до 40 %, структура которого определяет функциональные характеристики, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 530-2012.

5 Выявлено влияние содержания ОКОБ в композиции с суглинком на изменение структуры изделий и морозостойкость. Установлена однородность синтезированной структуры кирпича при добавке ОКОБ 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 морозостойкого кирпича марки F75 при  $K_n \leq 0,6$ .

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

7 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. Геденбергит образуется вследствие изоморфного замещения в силикатах кальция  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  из расплавов. Формирование анортита происходит по двум схемам: в результате перекристаллизации полевых шпатов и частичного замещения атомов кремния атомами алюминия, и, при избыточном содержании  $\text{CaO}$  в шихте, кристаллизацией продукта взаимодействия метаксаолита с  $\text{CaO}$ . Установленное формирование на оплавленных поверхностях гранул спутанно-волоконистых агрегатов, в которых длина волокон изменяется от десятых долей до 1—2 мм, подтверждает образование анортита.

8 Результаты промышленной апробации доказано, что диапазон дозировки ОКОБ 35-40 % и 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 карбонатосодержащих отходов бурения по разработанной технологии позволяют снизить себестоимость 1 шт. кирпича до 7,76 рублей, в результате годовой экономический эффект кирпичного завода составит 1052,63 тыс. рублей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты научных исследований влияния КОБ 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 карбонатосодержащего отхода бурения 3 % раствором  $\text{HCl}$ , оптимизации составов формовочных масс, технологических параметров последующего полусухого прессования, сушки и обжига достигается формирование кристаллических анортито- и волластонитоподобных новообразований, жидкой фазы, что обеспечивает получение керамического кирпича, отвечающего требованиям ГОСТ 530-2012: марка по прочности М 125-150, плотность 1,6-1,9 г/см<sup>3</sup>, водопоглощение 12-14 %, морозостойкостью F75.

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

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Dubinetskij, V.V. Dispersing the charge as a way to improve the quality of ceramic bricks / V.A. Guryeva, V.V. Dubinetskij, A.V. Doroshin // *Materials and Technologies in Construction and Architecture*. 2018. – P. 558-563. – Available at: <https://www.scientific.net/MSF.931.558>;

Дубинецкий В.В. Диспергирование шихты как способ повышения качества керамического кирпича / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, А.В. Дорошин // *Материалы и технологии в строительстве и архитектуре*. 2018. - С. 558-563. – Режим доступа: <https://www.scientific.net/MSF.931.558>;

2. Dubinetskij, V.V. Sludge of the Fuel-Energy and Oil-Producing Complex in the Production of Wall Ceramic Products / V.A. Guryeva, A.V. Doroshin, V.V. Dubinetskij // *FarEastCon - Materials and Construction*. 2018. – P.1036-1042. – Available at: <https://www.scientific.net/MSF.945.1036>.

Дубинецкий В.В. Шлам топливно-энергетического и нефтедобывающего комплекса / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, А.В. Дорошин // *Материалы и строительство* 2018. - С. 1036-1042. – Режим доступа: <https://www.scientific.net/MSF.945.1036>;

**- статьи в изданиях из перечня ВАК России:**

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

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

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

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

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

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

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

**- статьи, опубликованные в других научных журналах и изданиях:**

10. Дубинецкий, В.В. Применение бурового нефтешлама в производстве искусственного камня / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, Н.В. Бутримова, К.М. Вдовин // *Материалы 2-ой Международной научно-технической конференции, посвященной 45-летию юбилею архитектурно-строительного факультета ОГУ «Инновационные строительные технологии. Теория и практика»*. 2015. – С. 252-256;

11. Дубинецкий, В.В. Экономическая эффективность применения буровых шламов в производстве строительных материалов / 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;

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

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

14. Дубинецкий, В.В. Стеновая керамика на основе карбонатсодержащего бурового шлама и суглинка / 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;*

**- полученные объекты интеллектуальной собственности:**

1. 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.