

ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАРБОНАТОСОДЕРЖАЩЕГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Гурьева В.А., Дубинецкий В.В., Вдовин К.М.

**Бузулукский гуманитарно-технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Оренбургский государственный университет», г. Бузулук**

За многие десятилетия производства строительных материалов были разработаны научные и практические постулаты формирования и регулирования структуры изделий, требования к сырью, применяемого при выпуске строительных материалов [1].

Выпуск лицевого керамического кирпича объемного окрашивания светлых оттенков, пластическим методом формования на основе природно-окрашенных светложгущих глин является наиболее эффективным способом [2].

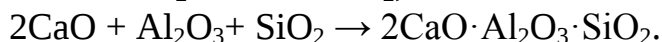
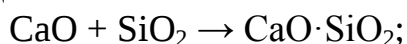
Глины, представленные каолинитом, гидрослюдой и смешаннослоистыми образованиями, с содержанием красящих оксидов 0,9% Fe_2O_3 и в пределах 1% TiO_2 являются применимыми для производства керамического лицевого кирпича светлых тонов [2].

Анализ литературных источников выявил, что с целью получения черепка светлых оттенков можно вводить в шихту: вулканический туф [3] и его отходы содержащие железо 50% [4]; отходы сахарной промышленности [5]; шламы водоочистки ГРЭС и ГЭС [6]; отходы химической водоочистки; шлам очистки шахтных вод с содержанием карбоната кальция более 50% [7]; дробленый гранулированный шлам с CaO до 40% [8]; отходы химводоочистки с CaO до 90% [9] и др. Традиционным методом для осветления керамической массы является применение мела и каолина [10, 11], с дополнительным введением светложгущих глин [12].

Данные исследования начались в связи с истощением общих запасов отечественных высококачественных глин и необходимостью вовлечения в керамическую промышленность глинистых пород среднего и низкого качества. Создание новых технологий и усовершенствование существующих процессов обеспечивающих, перевод базового производства на ресурсосберегающий уровень за счет вовлечения нетрадиционных видов минерального сырья, повысит эффективность изготовления разных видов изделий строительной керамики.

Известно, что карбанатосодержащие сырье или добавки с высоким содержанием CaO , в технологии пластического формования [13], влияют на физико – механические показатели керамического кирпича. Авторами исследования [14] установлено, что в результате взаимодействия CaO с дегидратированным глинистым веществом, преимущественно образуется анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) или геленит ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), и термодинамически устойчивый волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), после чего, формируется высококарбонатные массы при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$.

В работе А.В. Корнилова [15] показано, что на фазообразование масс, содержащих карбонаты кальция, большое влияние оказывает природа кальцийсодержащего материала: кальцит мергеля является дисперсным образованием органогенной природы; кальцит мела имеет хорошо окристаллизованную структуру осадочного происхождения; CaO и MgO доломита в тонкодисперсном состоянии являются плавнями. По мнению А.В. Корнилова, на основе мергеля известковистых глин при содержании CaO около 25% кристаллизуется волластонит и геленит за счет сгорания органики при следующих реакциях $T = 600^{\circ}\text{C}$:



Причем образование реакционноспособного SiO_2 при данных температурах, согласно А.И. Августиника [16], объясняется разложением глинистых минералов на оксиды в процессе нагревания. Автор [15] утверждает, что скорость образования волластонита увеличивается в присутствии оксидов железа в глинах, содержащих CaCO_3 , где наиболее вероятно образование герценита ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), муллита и анортита. Кроме того, как отмечает А.В. Корнилов, ссылаясь на труды А.И. Августиника, при обжиге заизвесткованных железистых глин муллит и герценит разлагаются, образуя при температуре выше 960°C анортит, алюминаты, силикаты и браунмиллерит.

Полученные сведения указывают на возможность производства стеновой лицевой керамики на основе местного суглинка и цеолитсодержащего песчаника при соответствующем подборе состава шихты.

В ранее проведенных экспериментальных исследованиях [17, 18], с использованием местного глинистого сырья Западного Оренбуржья с содержанием в составе шихты бурового шлама до 30 %, образуется оптимальное соотношение CaO, красящего оксида Fe_2O_3 и компонентов глины Al_2O_3 и SiO_2 для новообразования анортита.

Рассмотрим приведённый в таблицах 1-2, усредненный анализ химического и минералогического состава минеральной составляющей исследуемого бурового шлама.

Таблица 1 - Химический состав проб минеральной составляющей бурового шлама

Наименование	Химический состав, сухого вещества, %								
	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	Al_2O_3	п.п.п	Σ
Буровой шлам месторождений ПАО «Оренбургнефть»	13,8 4	10,8	31,2 8	2,28	1,81	10,8 3	3,72	29,2 4	100, 0

Таблица 2 - Минералогический состав минеральной части бурового шлама

Наименование	Минеральный состав, содержание, % масс.				
	Кварц	Кальцит	Доломит	Полевой шпат	Гидрослюда
Буровой шлам месторождений ПАО «Оренбургнефть»	24,3	17,39	6,86	25,32	18,56

Для проведения эксперимента сушка исходного сырья (глина и буровой шлам) осуществлялась в течение 5 часов до постоянной массы, затем измельчали в лабораторной мельнице отдельно глину и шлам, смешивали с необходимым количеством шлама в процентном соотношении. Диаметр частиц после просеивания 0,32 мм. Состав шихты затворяли водой, 10% от массы шихты, а затем формовали образцы цилиндрической формы 50×50 мм. Полученные образцы сразу после изготовления подвергали воздушной сушке в течении суток, помещали в сушильный шкаф ШС-80-01 СПУ на 3-4 часа и на обжиг в муфельную печь ПМ-12М2-В П и выдерживали при температурах 900-1100 °С в течение 2 часов. После обжига охлаждение образцов производили в течение 20 часов в печи и испытывали на прочность гидравлическим прессом П-10.

Результаты 2-х факторного эксперимента приведены на рисунках 1-4.

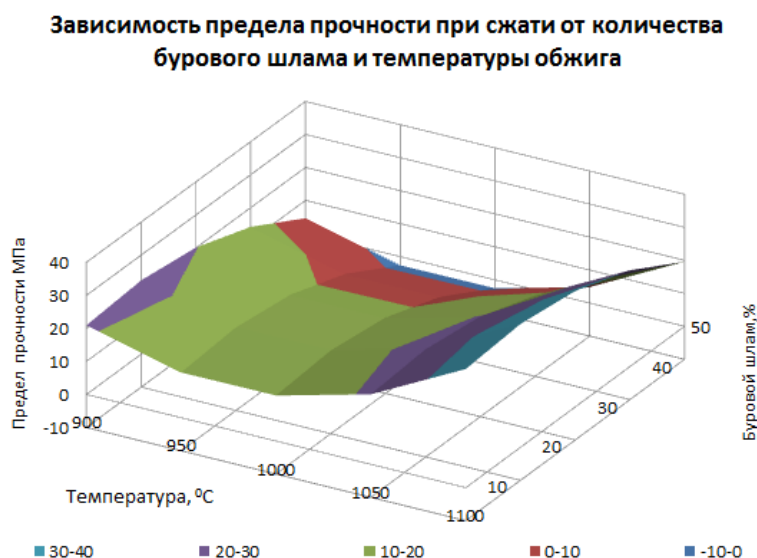


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при сжатии от количества бурового шлама и температуры обжига, (МПа)

$$M(x_1, x_2) = 12,96 + 7,49 \cdot x_1 - 8,17 \cdot x_2 + 14,64 \cdot x_1^2 - 7,34 \cdot x_2^2,$$

Зависимость водопоглощения от количества бурового шлама и температуры обжига

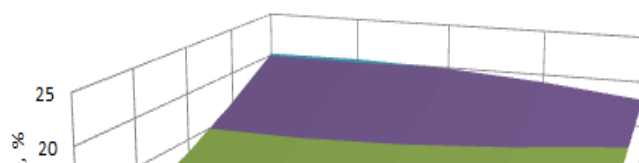


Рисунок 2 – Зависимость водопоглощения от количества бурового шлама и температуры обжига, (%)

$$M(x_1, x_2) = 13,40 - 1,09 \cdot x_1 + 5,30 \cdot x_2 - 0,83 \cdot x_1^2 + 1,21 \cdot x_2^2,$$

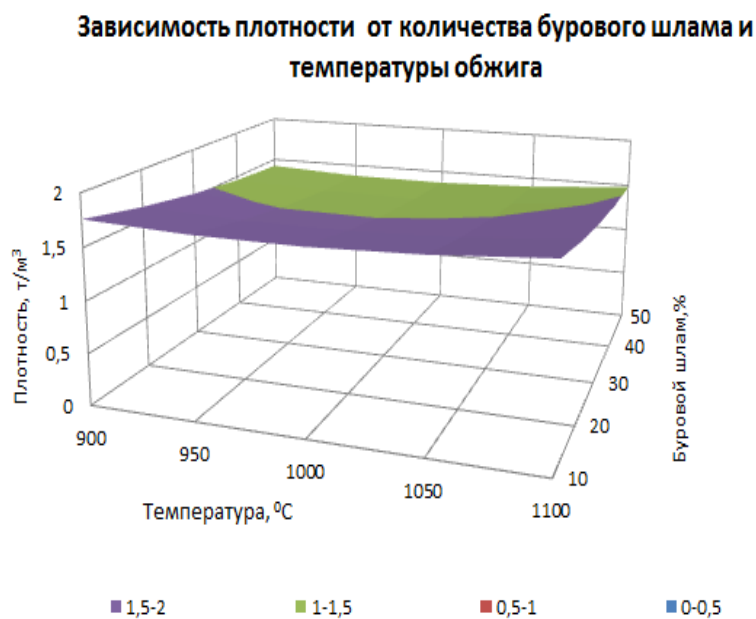


Рисунок 3 – Зависимость плотности от количества бурового шлама и температуры обжига, (т/м³)

$$M(x_1, x_2) = 1,48 + 0,03 \cdot x_1 - 0,17 \cdot x_2 + 0,08 \cdot x_1^2 + 0,06 \cdot x_2^2,$$

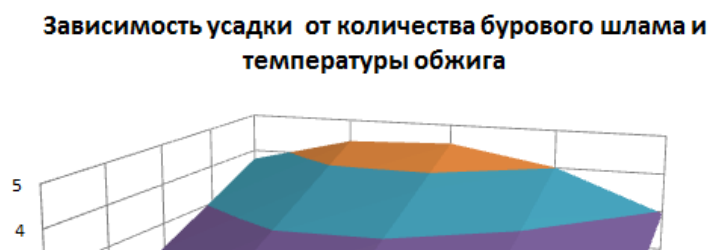


Рисунок 4 – Зависимость температурной усадки от количества бурового шлама и температуры обжига, (%)

$$M(x_1, x_2) = 2,96 - 0,57 \cdot x_1 + 1,54 \cdot x_2 - 1,14 \cdot x_1^2 + 0,17 \cdot x_1 \cdot x_2,$$

Анализ приведенных уравнений регрессии указывает на связь прочности лабораторных образцов керамического кирпича с расходом бурового шлама и температуры обжига. В частности, с увеличением содержания бурового шлама с 10 до 30% прочность опытных образцов возрастает с 10-12 до 18-22 МПа. Повышение содержания бурового шлама с 10 до 30% при прочих равных условиях приводит к росту прочности в 1,5-2 раза, что объясняется повышением степени омоноличенности структуры. С возрастанием температуры обжига при любых сочетаниях переменных факторов, прочность образцов возрастает на 15-20%. Однако дальнейшее повышение содержания бурового шлама до 50% снижает прочность образцов. Объясняется это уменьшением содержания глинозема и соответственно уменьшением степени омоноличенности.

Величина водопоглощения возрастает во всем интервале варьирования содержания бурового шлама и достигает значений 20-25%. Наиболее высоких значений водопоглощения опытные образцы достигают при содержании бурового шлама 50%, но наиболее благоприятные условия возникают при 10-15% содержании бурового шлама.

Увеличение расхода бурового шлама до оптимальных значений и температуры обжига приводит к росту прочности керамических композитов, но одновременно отмечается повышение огневой усадки до 4% и снижение плотности до 1,4 т/м³.

Характер образующихся соединений при обжиге был изучен на растровом электронном микроскопе JEOL-6390A (фирма JEOL, Япония) с системой энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy.

Результаты расчета содержания элементов приведены на рисунке 5.

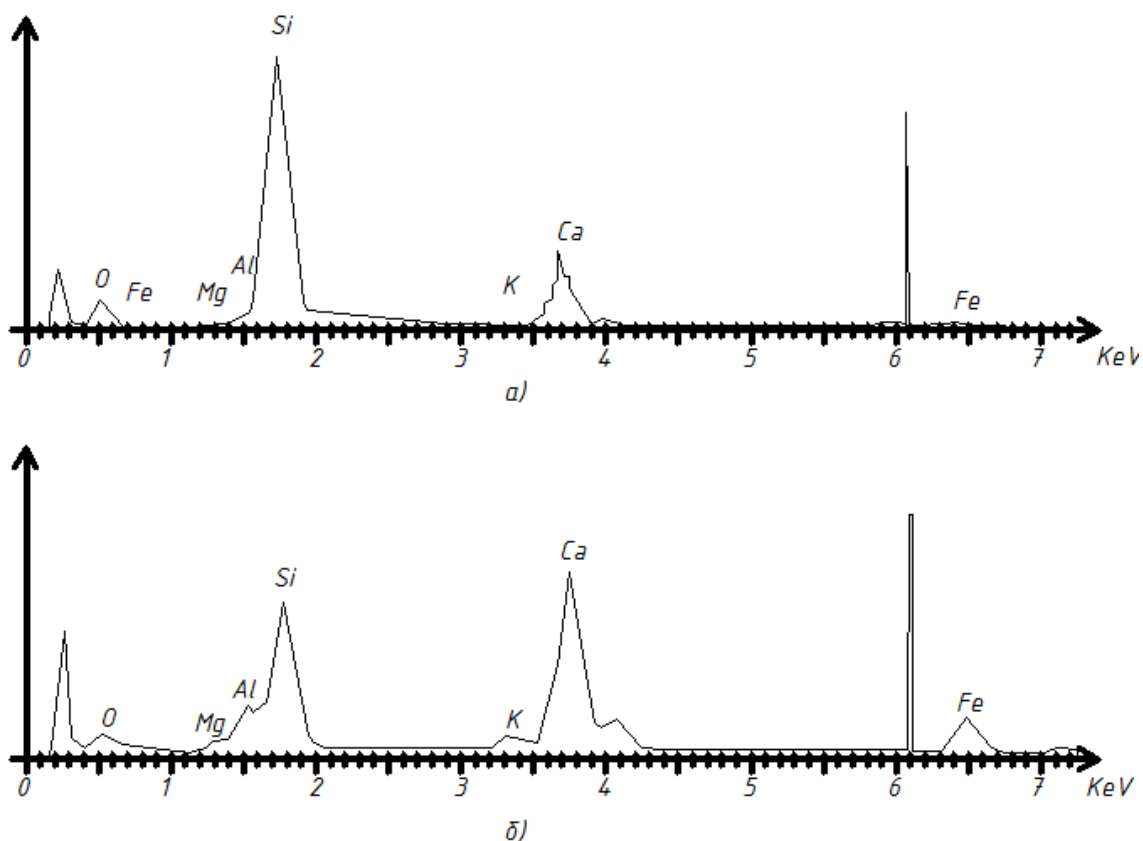


Рисунок 5 – Энергодисперсионные спектры черепка из Бузулукской глины + 30% добавки: а) поверхность образца; б) скол в центре образца

В ходе исследования выявлено, что при обжиге модифицированной керамической массы с 30% содержанием бурового шлама, присутствие на поверхности Fe минимально и указывает на бежевый окрас черепка. При этом возрастает соотношение состава содержания оксидов $\text{CaO}:\text{SiO}_2$. При этом поверхностная структура черепка более прочная, чем сердцевина, что обусловлено образованием пор внутренней зоны из-за выгорания органической составляющей.

Анализируя полученные экспериментальные данные необходимо, вводить модифицирующую карбонатосодержащую добавку – буровой шлам от 20 до 30%, для получения более высокой марки кирпича.

Список литературы

1. Столбоушкин А. Ю. Стеновые материалы матричной структуры на основе неспекающегося малопластичного техногенного и природного сырья. – дисс. док. наук – Новосибирск, 2014. – 395 с.
2. Резник В.И. Возможности получения кирпича облицовочного и клинкерного светлых тонов на базе глин ПГ «Кислотоупор» // Строительные материалы, 2011, №4. – С.54-55.
3. Осветление красножгущих глин в производстве керамических материалов / Нестеров А.И. // Стекло и керамика, 2009, №7. – С. 20-21.

4. Манукян Р.В., Давыдова Н.С. Использование отходов в производстве керамики // *Стекло и керамика*, 1996, №8. – С. 27-28.

5. Кашкаев И.С. Шейнман Е.Ш. Производство глиняного кирпича. – М.: Высшая школа, 1970. – 288 с.

6. Лихота О.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук по теме:

«Технология и свойства объемно-окрашенной строительной декоративной керамики на основе железосодержащих глин и техногенных материалов». – Новочеркасск, 2003. – 124 с.

7. Яценко Н.Д., Зубехин А.П., Голованова С.П., Ратькова В.П., Вильбицкая Н.А. Эффективная технология фаянсовых изделий при использовании кальцийсодержащих отходов // *Стекло и керамика*, 1999, №9. – С. 8-9.

8. Шлегель И.Ф. Шаевич Г.Я., Андрианов А.В., Рукавицин А.В., Кукушкин В.А., Молодкина Л.Н. Опыт реконструкции завода для выпуска объемно-окрашенного кирпича // *Строительные материалы*, 2012, №5. – С.44-45.

9. Яценко Н.Д. Ратькова В.П. Закономерности окрашивания керамики на основе легкоплавких глин // *Стекло и керамика*, 2006, №1. – С. 20-21.

10. Гуров Н.Г. Подготовка керамической массы на основе закарбоначенного лессовидного суглинка // *Строительные материалы*, 2010, №7. – С. 42-45.

11. Пищ И.В., Масленникова Г.Н., Гвоздева Н.А., Климош Ю.А., Барановская Е.И. Методы окрашивания керамического кирпича // *Стекло и керамика*. – 2007, №8, С. 15-18.

12. Филатова Е.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук по теме: «Лицевой декоративный керамический кирпич на основе легкоплавких красножгущих глин» - Новочеркасск, 2004. – 149 с.

13. Абдрахманова Л.А., Богданов А.Н. Оценка эффективности карбанатосодержащей добавки в глинистое сырье для создания лицевой керамики // *Строительные материалы и изделия*, 2013, №2.- С. 25-31.

14. Яценко Н.Д. Технология малоусадочной керамической облицовочной плитки с использованием кальцийсодержащих отходов очистки шахтных вод и обогащения полиметаллических руд. Автореф. дисс. к.т.н., Ростов н/Дону, 1996. – 16 с.

15. Корнилов А.В. Причины различного влияния известковых глин на прочностные свойства керамики / *Стекло и керамика*.- 2005.- №12 – С. 30-32.

16. Августиник А.И. Керамика. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1975. – 590 с.

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

18. Дубинецкий В.В., Гурьева В.А., Вдовин К.М. Применение бурового шлама в качестве отощителя для производства керамического кирпича [Текст] //

материалы Всероссийской научно-методической конференции – ОГУ, 2014. – С. 145-147.