

**О.А. МИРШАВКА**, инж., ГВУЗ «УГХТУ»,

**Е.С. ХОМЕНКО**, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «УГХТУ»,

**В.В. КОЛЕДА**, канд. техн. наук, вед. науч. сотруду., ГВУЗ «УГХТУ»,

**В.Ю. СКАКУН**, студ., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

## **КЛИНКЕРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ ОБЛИЦОВКИ ЗДАНИЙ И ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ПОЛОГОВСКОГО РЕГИОНА**

В статье показана возможность, расширения ассортимента выпускаемых керамических изделий на предприятии «Чапаевский кирпичный завод» (Запорожская обл.). При использовании модифицирующих и структурирующих добавок на основе местных сырьевых материалов, возможно получить керамические изделия со свойствами, приближающимися к клинкерным материалам: прочностью при сжатии 50 – 70 МПа, водопоглощением 3 – 5 %. Кроме того, изделия отличаются насыщенной однородной темной красно-коричневой окраской и высокими эстетическими показателями.

**Ключевые слова:** клинкерный кирпич, глинистое сырье, силикатный модуль, гранитная пыль, водопоглащение.

**Введение.** Расширение ассортимента выпускаемых отечественными заводами строительных керамических изделий в настоящее время является весьма актуальным и неразрывно связано с освоением производства клинкерной керамики. Сегодня такие изделия на рынке Украине представлены, в основном, польскими, германскими, голландскими производителями, отличаются высоким качеством, но вместе с тем, и высокой стоимостью.

Продукция производства отечественных предприятий более доступна покупателю, так как изготавливается на базе местных сырьевых материалов [1], однако с целью привлечения более широкого круга потребителей, необходимо, чтобы при невысокой стоимости изделий, качество их не только отвечало стандартам и техническим нормам, но и имело высокие эстетические показатели.

Одним из перспективных отечественных предприятий, на котором возможно было бы реализовать производство клинкерных изделий, является Чапаевский кирпичный завод (Запорожская обл.).

Предприятие имеет собственный карьер глинистого сырья и выпускает рядовой керамический кирпич с маркой не ниже М150.

© О.А. Миршавка, Е.С. Хоменко, В.В. Коледа, В.Ю. Скакун, 2013

Однако, производство клинкерного кирпича, связано как с разработкой новых составов керамических масс, имеющих необходимый комплекс свойств, так и возможностями тепловых агрегатов обеспечить необходимый температурный режим.

В связи с отмеченным, целью работы явилась разработка составов керамических масс на базе местных сырьевых материалов, и отработка температурного режима обжига изделий для получения клинкерной керамики.

**Экспериментальная часть и анализ результатов.** Химический состав базового глинистого сырья представлен в таблице 1. Суглинок бурый является основным глинистым материалом на действующем предприятии, а каолин рассматривается как модифицирующий компонент шихты для производства кирпича.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых глинистых материалов

Материал	$M_{кр}^*$	Содержание оксидов, масс. %								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	П.п.п.
Суглинок бурый	2,58	58,93	12,91	3,75	7,26	1,99	1,91	1,75	0,64	10,86
Каолин запесоченный	2,22	63,00	26,64	1,70	0,70	2,70	0,40		0,66	4,20

$M_{кр}$  – силикатный модуль

Анализ химического состава суглинка бурого показал наличие нем достаточно большого количества оксида железа (3,75 масс. %), а также оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (суммарно 12,91 масс. %), что свидетельствует о легкоплавкости и предполагает довольно узкий интервал спекания данного материала.

Указанное сочетание является нежелательным при производстве клинкерного кирпича [2], поскольку, по сравнению с рядовыми изделиями, их обжигают при более высоких температурах для получения высокой прочности и минимального водопоглощения черепка [1].

В химическом составе каолина запесоченного присутствует достаточно большое количество оксида алюминия, что, наряду с относительно низким содержанием флюсующих примесей, предполагает его тугоплавкость.

Одним из важных показателей качества глинистого сырья является силикатный модуль [2]:

$$M_{кр} = \frac{SiO_2(\%)}{R_2O_3 + RO + RO_2(\%)} \quad (1)$$

Для производства клинкерного кирпича необходимо сырье с модулем 3 – 4,5 [2], тогда как рассчитанный по формуле (1) показатель для бурого суглинка имеет значение 2,58 и является несколько пониженным, что свидетельствует о необходимости корректировки шихты кремнеземсодержащими добавками.

Представленные термографические исследования показали, что на кривой ДТА суглинка бурого (рис. 1а) присутствует несколько эндотермических эффектов, характерных для различных глинистых минералов.

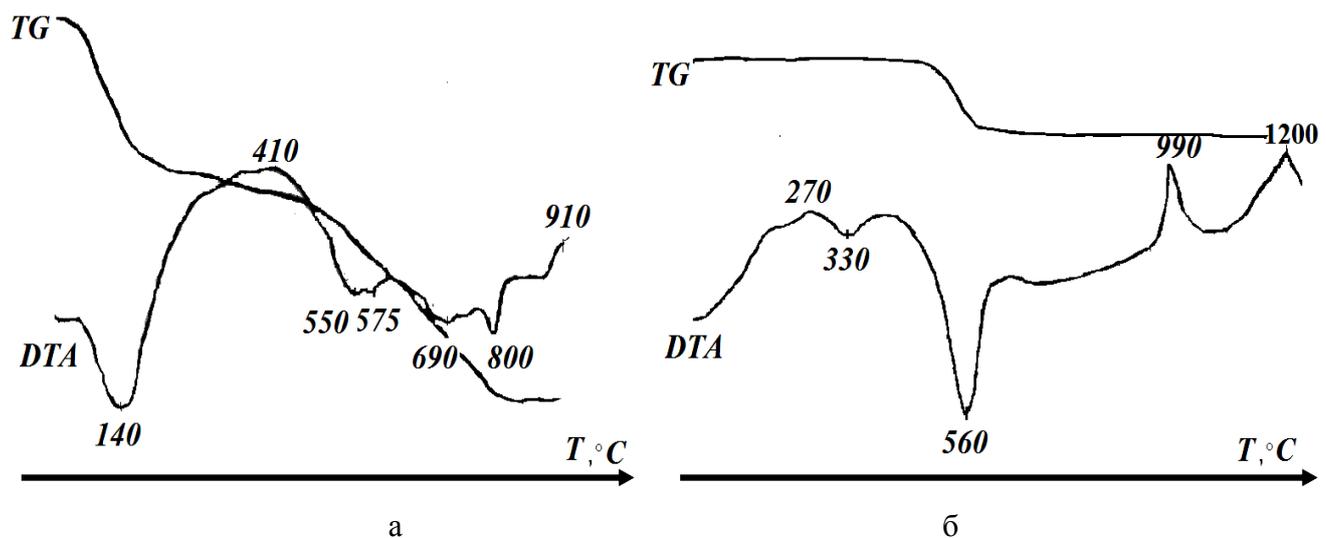


Рис. 1 – Дифференциально-термические кривые: а – суглинка бурого, б – каолина запесоченного.

Так, интенсивный эндотермический эффект с максимумом при температуре 140 °С характерен при удалении физически связанной воды, особенно при наличии в глинистых материалах гидрослюдистого минерала иллита [3 – 5]. Эндоэффектом при 800 °С характеризуется минерал монотермит. Последний эндоэффект свидетельствует также о разложении карбонатсодержащих минералов (в основном, кальцита), количество которых, согласно данным химического анализа, может составлять 5 – 8 %. Экзотермический эффект в интервале 300 – 400 °С свидетельствует о выгорании органических примесей и разложении пирита; а в интервале 800 – 1000 °С происходит перекристаллизация аморфных продуктов разложения [3].

Термограмма каолина запесоченного (рис. 1б) является типичной для минерала каолинита [4].

Эндоэффект в интервале температур 550 – 600 °С связан с дегидратацией и разрушением кристаллической решетки глинистого минерала, экзоэф-

фekt с максимумом при 955 °C отвечает кристаллизации первичного муллита из продуктов разложения каолинита, а при 1200 °C – кристаллизации кристобаллита и формированию вторичного муллита. На термограмме имеется также небольшой экзоэффект в интервале 300 – 400 °C, который свидетельствует о выгорании органических примесей [3 – 5].

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 2) глинистых материалов подтвердили полиминеральный состав суглинка бурого, что также согласуется с данными дифференциально-термического анализа. При этом основными минералами в нем являются каолинит, иллит, монотермит и β-кварц; в меньшей мере выявлен кальцит [6, 7]. Каолин содержит основной минерал каолинит и довольно большое количество β-кварца, о чем свидетельствует достаточно высокая интенсивность соответствующих дифракционных максимумов.

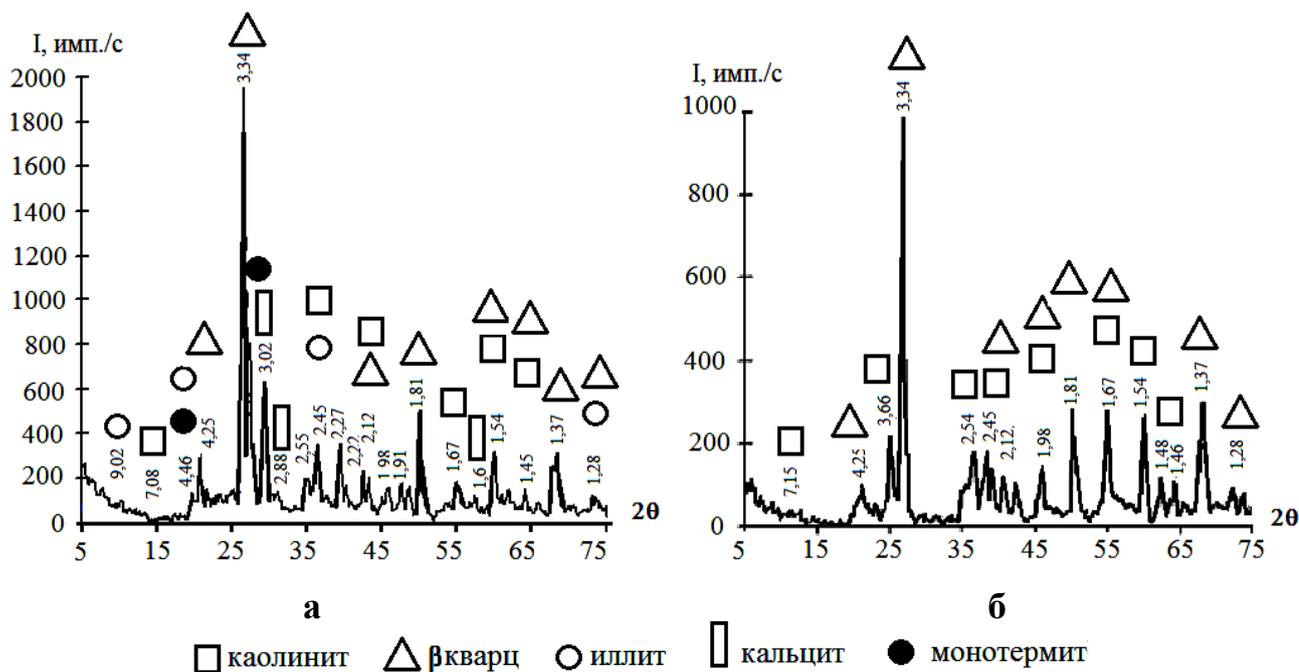


Рис. 2 – Рентгенограммы: а – суглинка бурого, б – каолина запесоченного.

Также в работе были исследованы технологические и физико-керамические характеристики базового суглинка. Число пластичности данного материала составляет 13 – 15, что позволяет отнести его к умереннопластичным [8, 9], а время появления первых трещин по методике определения чувствительности глинистых материалов к сушке с помощью прибора Чижского, составляет 48 – 51с, что свидетельствует о высокой чувствительности суглинка к нагреву. Для определения спекаемости суглинка пластическим

формованием готовили образцы кубики размером  $30 \times 30 \times 30$  мм, затем сушили в лабораторных условиях при температуре  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  и обжигали в электрической печи в интервале температур  $950 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Из представленных результатов (табл. 2) видно, что до температуры  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  включительно огневая усадка и водопоглощение образцов практически не меняются, тогда как при повышении температуры до  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  резко увеличивается огневая усадка и уменьшается водопоглощение черепка. При  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  опытные образцы начинают деформироваться и оплавляться.

Таблица 2 – Физико-керамические свойства керамических образцов из бурого суглинка, обожженных при различных температурах

Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	Исследуемые свойства			
	$L_{\text{возд}}$ , %	$L_{\text{пол}}$ , %	$V$ , %	$G_{\text{сжат}}$ , $\text{кг}/\text{см}^2$
950	13,0	14,64	11,69	267,3
1000		14,76	11,06	371,6
1050		14,94	10,13	387,4
1100		18,28	1,99	583,0
1150	Деформация и оплавление			

Указанное свидетельствует о довольно узком интервале спекания суглинка, что согласуется с данными химического анализа. В качестве основного компонента шихты для производства керамического клинкерного кирпича такой глинистый материал пригоден, поскольку наличие легкоплавких соединений приводит к образованию жидкой фазы уже при низких температурах, что, в свою очередь, способствует формированию плотной структуры, необходимой для обеспечения заданных эксплуатационных характеристик изделиям. Однако высокая чувствительность к сушке и узкий интервал спекания базового сырья обуславливают необходимость введения в составы массы корректирующих добавок.

Одной из таких добавок, способствующих расширению температурного интервала спекания, может быть местный каолин запесоченный, который содержит достаточно большое количества тугоплавких  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 26,64$  масс.% и  $\text{SiO}_2 - 63,0$  масс. % (табл. 1). Однако, ввиду повышенного содержания нежелательного при формовании керамического черепка свободного кварца в данном каолине, его количество должно быть ограничено.

Для повышения значения силикатного модуля керамической массы и уменьшения воздушной усадки изделий в шихту также вводили гранитную

пыль Янцевского карьера (Запорожская обл.) и тонкомолотый шлак гранулированный ПАО «Запорожский металлургический комбинат».

Эксперимент планировали с использованием симплекс-решетчатого метода, опытные составы керамических масс приведены на рис. 3.

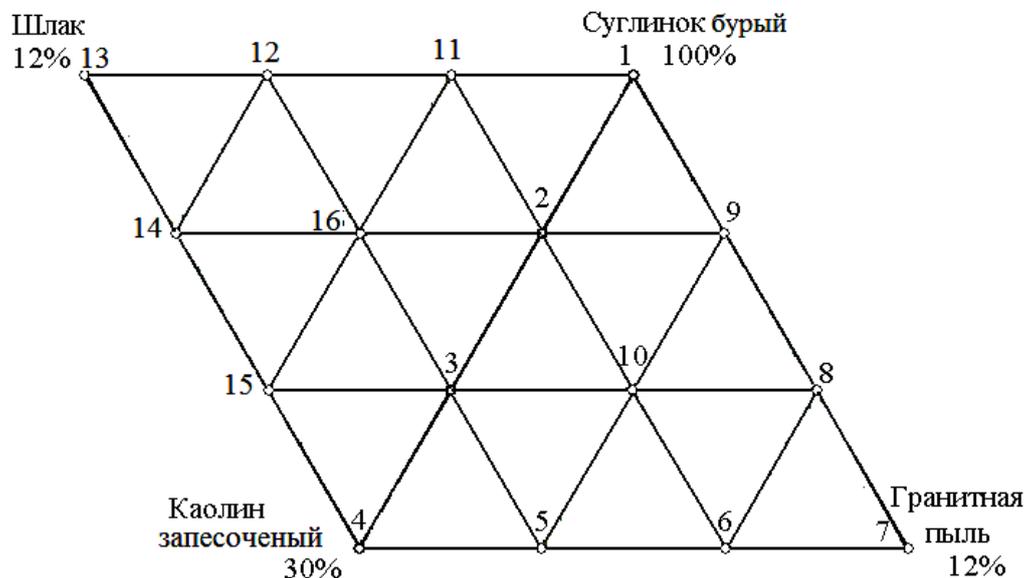


Рис. 3 – Опытные составы керамических масс

Образцы из указанных масс формовали пластическим способом, сушили в условиях лаборатории и обжигали при 1100 °С. Для обожженных образцов измеряли воздушную усадку, водопоглощение, полную усадку и механическую прочность на сжатие. Анализ полученных результатов (рис. 4) показал, что введение в базовый состав массы каждой из исследуемых добавок способствует уменьшению показателей воздушной усадки, однако указанные компоненты влияют с разной интенсивностью.

Так, в наименьшей степени влияние оказывает добавка гранитной пыли – введение ее в количестве до 12 масс. % приводит к снижению воздушной усадки лишь на 0,5 %. При этом, введение аналогичного количества шлака обуславливает снижение воздушной усадки от 11,5 до 8,5 %. Это связано с более грубой дисперсностью шлака, так как его крупность в результате предварительного измельчения была предварительно доведена до полного прохождения через сито № 02 (гранитная пыль полностью проходит через сито № 008), а более тонкий помол шлака удорожает себестоимость изделий. Введение грубодисперсных компонентов в исследуемые шихты, как правило, создает более жесткий каркас в керамической массе и препятствует усадке изделий.

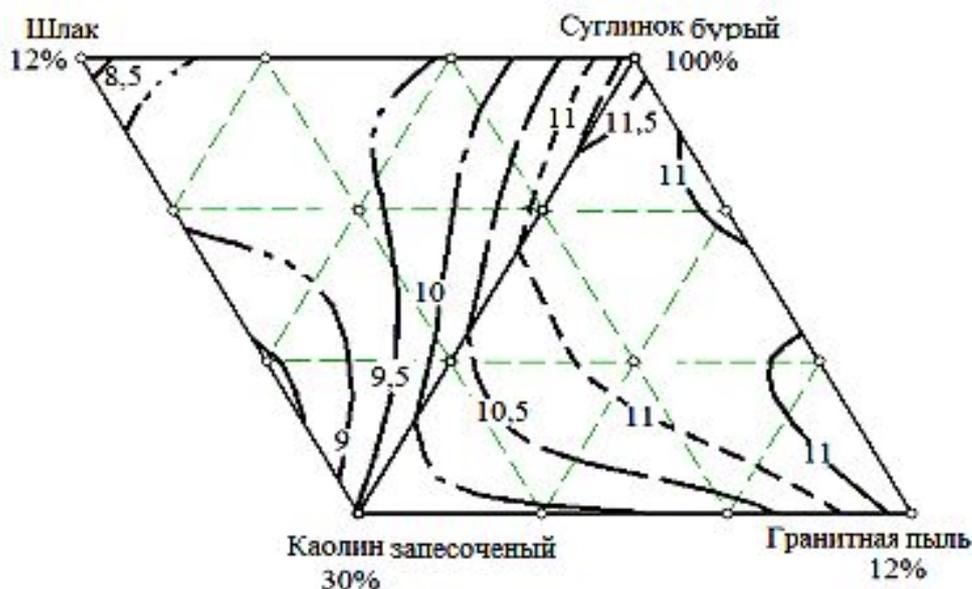


Рис. 4 – Зависимость воздушной усадки (%) опытных образцов от состава масс

Результаты измерения основных физико-керамических свойств образцов после обжига при 1100 °С приведены на рис. 5.

Анализ влияния исследуемых добавок на полную усадку образцов (рис. 5а) после обжига показал, что введение в опытные составы гранитной пыли в количестве 12 масс. % способствует увеличению полной усадки до 17 %, по сравнению с уже достаточно высокой усадкой образцов на основе суглинка (16 %). Это связано с тем, что при указанной температуре обжига частицы гранитной пыли начинают постепенно оплавляться, образуя жидкую фазу и способствуя дополнительному уплотнению структуры.

Введение остальных добавок влияет на показатели полной усадки приблизительно одинаково и зависит лишь от их количества: введение шлака до 12 масс. %, и каолина до 30 масс. % позволяет снизить полную усадку масс до 11 – 12 %. Показатели полной усадки согласовываются с результатами определения водопоглощения (рис. 5б) опытных образцов: наименьшие значения (2 – 4 %) характерны для образцов, содержащих гранитную пыль, для которых, по сравнению образцами из базового суглинка, показатели полной усадки практически не изменились.

То есть, введение гранитной пыли способствует формированию плотной структуры керамического черепка и, таким образом, не приводит ни к снижению огневой усадки образцов, ни – воздушной усадки.

Водопоглощение обожженных образцов после введения добавок шлака и каолина повышается. Наибольшие значения водопоглощения образцов (12

– 13 %) наблюдаются при введении до 30 масс. % каолина, что свидетельствует о необходимости повышения температуры обжига.

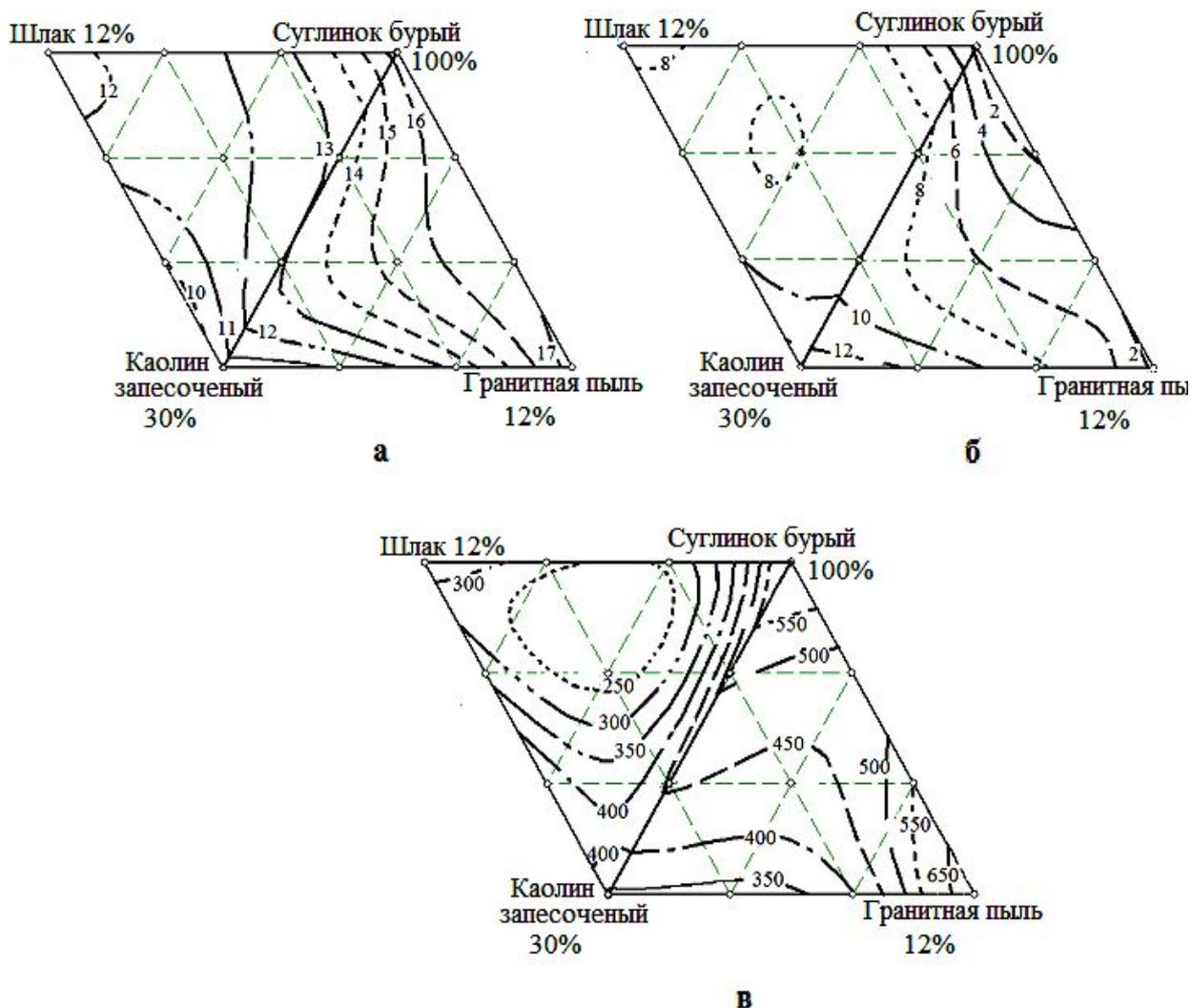


Рис. 5 – Зависимость полной усадки, % (а), водопоглощения, % (б) и механической прочности керамических образцов, кгс/см<sup>2</sup> (в) от состава массы после обжига при температуре 1100 °С.

Анализ результатов определения механической прочности образцов на сжатие (рис. 5в) показал, что она повышается до 650 кгс/см<sup>2</sup> (по сравнению с 550 кгс/см<sup>2</sup> для образцов на из чистого суглинка) только в результате введения гранитной пыли (до 12 масс. %) за счет формирования более плотной структуры. Для остальных образцов механическая прочность снижается до значений 350 кгс/см<sup>2</sup> при введении максимального количества каолина и до 300 кгс/см<sup>2</sup> при введении шлака. Даже совместное введение добавок гранитной пыли и каолина, а также каолина и шлака не позволяют получить об-

разцы с высокой механической прочностью после обжига при температуре 1100 °С. При повышении температуры до 1130 °С большинство образцов оплавившись, за исключением образцов с максимальным количеством добавок в составах масс. Близкими по свойствам к клинкерному кирпичу являются образцы состава № 5: водопоглощение составляет 4,5 % , а механическая прочность на сжатие 750 кг/см<sup>2</sup>, однако недостатком данной массы является ее узкий интервал спекания. Поэтому для расширения интервала спекания на следующем этапе работы необходим был подбор наиболее рационального соотношения количества каолина и гранитной пыли. Составы масс и основные свойства образцов представлены в таблице 3 и таблице 4.

Таблица 3 – Опытные составы керамических масс, масс. %

Материал	№ состава			
	Базовый (№ 5)	5.1	5.2	5.3
Суглинок бурый	76	60	70	50
Каолин запесоченный	20	30	20	40
Гранитная пыль	4	10	10	10

Таблица 4 – Физико-керамические свойства опытных образцов

№ состава	T, °C	B, %	G <sub>сжат</sub> , кг/см <sup>2</sup>	L <sub>полн</sub> , %	L <sub>огнев</sub> , %	L <sub>возд</sub> , %
Базовый (№ 5)	1100	11,6	328,6	11,1	1,2	9,9
	1130	4,49	540,2	14,8	4,9	
	1160	3,9	Начали оплавляться			
5.1	1130	5,5	390,6	11,7	3,8	7,9
	1160	4,6	450,8	11,8	3,9	
	1180	3,2	680,1	12,5	4,6	
5.2	1130	8,8	282,7	10,8	3,7	7,1
	1160	4,65	555,1	10,9	3,8	
	1180	4,7	580,0	11,3	4,2	
5.3	1130	8,91	220,1	10,1	3,4	6,7
	1160	5,94	500,7	10,2	3,5	
	1180	4,76	548,8	11,47	4,0	

Анализ приведенных результатов показал, что образцы состава № 5.1 имеют водопоглощение 5,5 – 3,2 % и механическую прочность на сжатие 390 – 680 кг/см<sup>2</sup> и относятся к клинкерному кирпичу [1].

При этом необходимый результат достигается в достаточно широком интервале температур (1130 – 1180 °С).

### **Выводы.**

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность производства керамического клинкерного кирпича на предприятии «Чапаевский кирпичный завод» с максимальным введением в составы масс местных глинистых сырьевых материалов – суглинка бурого (до 60 масс. %) и каолина запесоченного (до 30 масс. %). Как модифицирующую добавку рекомендуется вводить в массу до 10 масс. % гранитной пыли, которая, являясь отходом разработки Янцевского гранитного карьера, значительного повышения себестоимости массы не вызовет, однако позволит значительно улучшить качество производимой Чапаевским кирпичным заводом продукции.

**Список литературы:** 1. Сучасні Українські будівельні матеріали, вироби та конструкції: науково-практичний довідник / [За ред. *К.К. Пушкарьова*]. – К: Асоціація «ВСВБМВ», 2012 – 664 с. 2. *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник*. – Л.: Стройиздат, – 1975. – 592с. 3. *Иванова В.П.* Термический анализ минералов и горных пород / [*В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина*]. – Л.: Недра, 1974. – 399с. 4. Исследование и использование глин / [Под ред. *Д.П. Бобровник*]. – Л.: Изд-во Львовского ун-та, 1958. – 673с. 5. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин / [Под ред. *П.М. Татарина*]. – М.: Гос. науч.-тех. изд-во лит-ры по геологии и строит-ву, 1957. – 450с. 6. *Ковба Л.М.* Рентгенофазовый анализ / *Л.М. Ковба, В.К. Трунов*. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 18 с. 7. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977. – 880 p. 8. *Иванова А.В.* Технологические испытания глин: Методические указания к лабораторным работам / *А.В. Иванова, Н.А. Михайлова*. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. – 41с. 9. Будівельні матеріали. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація: ДСТУ Б В. 2.7-60-97. – [Чинний від 1997-01-01]. – К.: Держстандарт України. – 15 с.

*Поступила в редколлегию 21.08.13*

У ДК 666.72

**Клинкерные керамические изделия для облицовки зданий и дорожных покрытий на основе глинистого сырья Пологовского региона / *О.А. МИРШАВКА, Е.С. ХОМЕНКО, В.В. КОЛЕДА, В.Ю. СКАКУН* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013.– № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 75 – 85. – Бібліогр.: 9 назв.**

У статті показана можливість розширення асортименту керамічних виробів, що випускаються на підприємстві «Чапаєвський цегельний завод» (Запорізька обл.). При використанні модифікуючих та структуруючих добавок на основі місцевих сировинних матеріалів, можливо отримати керамічні вироби з властивостями, що наближаються до клинкерних матеріалів: міцністю на стиск

50 – 70 МПа, водопоглинанням 3 – 5 %. Крім того, вироби вирізняються насиченим однорідним темним червоно-коричневим забарвленням та високими естетичними показниками.

**Ключові слова:** клінкерна цегла, глиниста сировина, силікатний модуль, гранитна пил, водопоглинання.

The article shows the possibility of expanding the assortment of ceramic products in the enterprise "Chapraevsky brickyard" (Zaporozhye.). When using the structuring and modifying additives based on local raw materials is possible to obtain ceramics with properties approaching those of clinker materials: compressive strength of 50 – 70 МПа, water absorption of 5 – 3 %. In addition, the products are of a uniform dark rich red-brown color and high aesthetic values.

**Keywords:** clinker bricks, clay raw materials, silicate unit, granite dust, water absorption.

УДК 621.926

**Ю.С. МОСТЫКА**, д-р техн. наук, проф., НГУ, Днепропетровск,  
**К.Л. ШПИЛЕВОЙ**, инж., ПАО «ММК им. Ильича», Мариуполь,  
**Л.В. ШПИЛЕВОЙ**, канд. техн. наук, ООО ИИ «НПФ Минералтехника»,  
Днепропетровск

## **СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РУДОПОДГОТОВКИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПИРОХЛОРА**

Выполнено исследование относительно усовершенствования технологии обогащения нефелиновых сиенитов Мазуровского месторождения на базе селективного измельчения минералов перед гравитационным разделением в центробежном поле.

**Ключевые слова:** Рудоподготовка, обогащение, нефелиновые сиениты, пироксид, измельчение, концентрация, центробежное поле

**Актуальность проблемы.** Обогащение бедных тонковкрапленных руд редких металлов, в частности ниобиевых, сопряжено с преодолением ряда технологических трудностей и характеризуется низким извлечением основного ценного компонента в кондиционный концентрат.

Для обеспечения приемлемого извлечения редких металлов и снижения их потерь на стадии механического обогащения иногда ограничиваются получением черновых концентратов или промпродуктов, содержащих 2 – 3 % оксида ниобия. Далее такие продукты перерабатывают известными химическими или пирометаллургическими методами, обеспечивающими более вы-

© Ю.С. Мостыка, К.Л. Шпилевой, Л.В. Шпилевой, 2013