

*Л. В. Присяжна, д-р техн. наук О. Ю. Федоренко,
С. С. Дьяков, А. Ю. Гопта
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Технологічні принципи отримання керамічного клінкеру на основі важкоспівливої глинистої сировини

Вступ

Сьогодні відбувається стале збільшення об'ємів масового та індивідуального будівництва, що обумовлює підвищений попит на керамічний клінкер різної кольорової гами, форм та фактури [1]. Реалізація концепції сучасного архітектурного дизайну обумовлює гостру потребу використання ефективних матеріалів, здатних задовольняти споживача як за експлуатаційними, так і декоративними властивостями. До числа таких будівельних матеріалів належать, зокрема, стінові, тротуарні та дорожні клінкерні вироби, які відповідають сучасній технології будівництва, мають високі техніко-експлуатаційні властивості, органічно співіснують з іншими будівельними матеріалами та задовольняють вимоги будівельників і дизайнерів.

Основною сировиною для отримання високоякісного керамічного клінкеру є пластичні тугоплавкі глини, здатні до спікання за відносно невисоких температур (1050—1150 °С), які мають широкий інтервал спеченого стану. Втім, більшість широко розповсюдженої на теренах України глинистої сировини є полімінеральною та важкоспівливою. Використання цієї доступної у всіх відношеннях сировини у технології керамічного клінкеру є вельми привабливим для вітчизняних виробників, що визнає актуальність обраного напрямку досліджень.

Метою роботи є дослідження впливу природних лужних та лужноземельних алюмосилікатів на спікання та фазоутворення керамічних мас на основі важкоспівливих глин. Як базові розглядали полімінеральні глини Верхньосируватського, Залютинського, Шестаківського та Лужківського родовищ, які належать до кислого типу глинистої сировини та відрізняються підвищеним вмістом вільного кварцу [2; 3]. Роль флюсуєчих компонентів клінкерних мас виконували матеріали техногенного

походження — супутні продукти переробки та збагачення гірських порід (гранітів, сієнітів, пегматитів тощо), які відносяться до багатотоннажних відходів гірничовидобувного комплексу. Такий підхід до вирішення задачі отримання керамічного клінкеру на основі важкоспінливої глинистої сировини дозволить знизити собівартість та покращити якість виробів, що, загалом, сприятиме підвищенню конкурентоспроможності вітчизняної продукції на внутрішньому та зовнішньому ринках матеріалів для будівельної індустрії.

Експериментальна частина

На попередньому етапі досліджень визначено хіміко-мінеральний склад та властивості відходів збагачення лозуватських пегматитів [4] та відсівів, що утворюються під час видобування та переробки кальчицьких лужноземельних сієнітів [5]. Дисперсний стан відсівів (розмір часток 0,07—0,16 мм) виключає необхідність попереднього подрібнення, що є значною перевагою для виробництва керамічного клінкеру, у технологічних лініях якого не передбачено тонкий помел кам'янистих матеріалів. Результати хімічного аналізу техногенних матеріалів, які використовували як інтенсифікатори спікання та фазоутворення при виготовленні клінкерних матеріалів на основі важкоспінливих глин, подано в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад відходів гірничовидобувних підприємств

Найменування матеріалу	Масова частка компонента, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	в.п.п
Відхід збагачення лозуватських пегматитів (ТОВ «Георесурс»)	74,50	14,26	0,74	0,45	0,25	4,40	4,47	—	0,75
Відсів сієнітів (ПАТ «Кальчицький кар'єр»)	64,40	15,04	6,84	3,79	1,81	2,80	3,60	—	1,01

Отримані дані (табл. 1) свідчать, що дослідні матеріали містять значну кількість легкоплавких оксидів ($\Sigma R_2O+RO+Fe_2O_3$ змінюється від 10,31 мас. % для пегматитового відходу до 18,84 мас. % для сієнітових відсівів). Високий вміст оксидів-плавнів 1-го і 2-го роду є необхідною умовою утворення розплаву для реалізації механізму рідкофазового спікання при випалі клінкерних матеріалів.

На основі аналізу кераміко-технологічних властивостей важкоспінливої червоновипальної глинистої сировини вищевка-

заних проявів розроблено серію мас для отримання керамічного клінкеру коричневого та жовтого кольорів. До складу мас як флюсуючий компонент, здатний забезпечити інтенсифікацію спікання полімінеральних глин, вводили відсів кальчицьких лужноземельних сієнітів та відходи збагачення лозуватських пегматитів у кількості 15 мас. %. Як біловипальну складову використовували каолініто-гідрослюдисту глину марки ДБК-2 (АТЗТ «Глини Донбасу»), кількість якої варіювали в межах 34,0—85,0 мас. %. Це забезпечило можливість дослідження впливу співвідношення глин на властивості та колір зразків. Шихтові склади клінкерних мас подано у табл. 2. З метою підсилення жовтого кольору до складу мас № 7—10 вводили добавку TiO_2 в кількості 0,5 мас. % (понад 100 % на суху речовину). Присутність цієї сполуки забезпечує формування кольороутворюючої фази (рутилу), яка є поліморфною формою TiO_2 , стабільною за температури вище 960°C , та надає матеріалу жовтого кольору [6].

Таблиця 2

Шихтові склади клінкерних мас

Сировинні матеріали	Вміст компонентів (мас. %) у складі мас						
	К-4	К-5	К-6	К-7*	К-8*	К-9*	К-10*
Глина лужківська	51,0	42,5	34,0	25,5	17,0	8,5	0
Глина ДБК-2	34,0	42,5	51,0	53,5	68,0	76,5	85,0
Відсів кальчицьких сієнітів	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0

* Маса, до складу яких вводили 0,5 мас. % TiO_2 (понад 100 % на суху речовину).

Лабораторні зразки виготовляли за пластичною технологією. Зразки у вигляді кубів з розмірами $50 \times 50 \times 50$ мм та прямокутних паралелепіпедів з розмірами $35 \times 70 \times 10$ мм формували з маси, вологість якої залежно від вмісту полімінеральної червоновипальної глини варіювалась від 19 до 22 %. Після сушіння до залишкової вологості 2 % зразки випалювали в муфельній печі за температури 1100°C з годинною витримкою за максимальної температури. Після випалу зразки охолоджували разом із піччю та досліджували їх властивості, що визначають якість клінкерної керамічної цегли: водопоглинання (W), загальну усадку (L), міцність на стиск ($\sigma_{\text{ст}}$) та міцність згин ($\sigma_{\text{зг}}$). Отримані результати представлені на рис. 1.

Аналіз отриманих даних (рис. 1) свідчить про те, що із збільшенням долі біловипальної глини ДБК-2 знижується усадка зразків, зростають їх показники міцності, натомість водопоглинання зразків дещо зростає. При цьому колір зразків

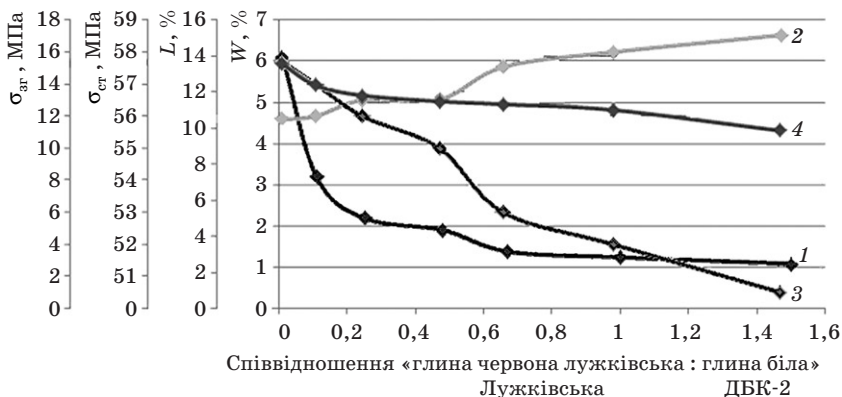


Рис. 1. Залежність властивостей дослідних зразків від співвідношення глини у складі клінкерних мас:

1 — водопоглинання; 2 — загальна лінійна усадка; 3 — міцність на стиск; 4 — міцність на згин

змінюється від червоно-коричневого до бежево-жовтого. Втім, усі отримані зразки за рівнем водопоглинання задовольняють вимоги ДСТУ Б В 2.7-245:2010 до клінкерної керамічної цегли [7]. Високий рівень показників міцності отриманих матеріалів свідчить про придатність розроблених мас до виготовлення дорожнього клінкеру, до якого діючим стандартом встановлено більш суворі вимоги ($\sigma_{ст} \geq 30$ МПа; $\sigma_{зг} \geq 4,8$ МПа).

На основі отриманих даних для виготовлення дорожнього клінкеру коричневого кольору обрано масу, яка містить важкоспівливу червоновипальну глину та біловипальну глину у співвідношенні 1,5 : 1,0 та 15 мас. % кальчицьких відсівів. Для отримання клінкерних дорожніх виробів жовтого кольору рекомендовано масу, для якої вищевказане співвідношення глини становить 1,0 : 1,5, а як флюсуєуючий компонент використовується відхід збагачення пегматитів у кількості 15 мас. %. Використання мас оптимального складу дозволило отримати за температури 1100 °С клінкерну цеглу коричневого та жовтого кольорів, властивості якої задовольняють вимоги ДСТУ Б В.2.7-245: 2010 ($W = 1,08 \div 3,18$ %; $\sigma_{ст} = 50,5 \div 57,7$ МПа; $\sigma_{зг} = 11,18 \div 15,27$ МПа). Цей факт свідчить про можливість виготовлення з використанням розроблених мас клінкерних виробів марки М 500, які завдяки високій міцності та зниженому водопоглинанню класифікуються стандартом як дорожній клінкер.

Для мас оптимального складу шляхом побудови кривих Віго, які відтворюють взаємозв'язок вологовмісту та усадки

матеріалу в процесі сушіння, було визначено критичну вологість, за якої усадка зразка припиняється. Прийнято вважати, що з досягненням критичної вологості напівфабрикати можна сушити вже більш інтенсивно (температура теплоносія понад 70 °С, вологість до 30 %) [8]. Встановлено, що для мас на основі важкоспінливої полімінеральної глини критична вологість становить 8 %, а для мас, які містять біловипальну каолініто-гідрослюдисту глину,— 11 та 15 % відповідно. Такі результати пояснюються тим, що сушильні властивості глинистих мас безпосередньо пов'язані з вмістом монтморилоніту у складі глин, а також з гранулометричним складом маси. Чим більшою є кількість монтморилоніту, тим вище чутливість сировини до сушіння. Це пов'язано з особливостями будови кристалічної ґратки монтморилоніту, елементарний пакет якої утворений двома зовнішніми тетраедричними шарами, кінці яких складаються з аніонів O_2^{2-} , що обумовлює слабе зв'язування суміжних пакетів, які мають негативний заряд. У зв'язку із цим міжпакетний простір, який поглинає та утримує воду, досягає 0,96—2,1 нм [9]. Під час сушіння відбувається видалення вологи, що супроводжується активною усадкою матеріалу, яка при значній кількості монтморилонітової складової мас може викликати появу дефектів сушіння. Однак це твердження стосується глин із загальним вмістом глинистої речовини не менше 30—40 %. У випадку з меншим вмістом глинистої речовини також часто відзначають появу тріщин під час сушіння, але вони виникають через недостатню сполучну здатність маси, і тоді більш вагомим фактором, що визначає появу сушильних тріщин, є високий вміст пилюватих часток, розмір яких коливається в межах 0,05—0,01 мм.

Дослідження усадки клінкерних мас під час нагрівання в інтервалі температур 20—1200 °С здійснювали з використанням дилатометра DIL 402 PC. Дилатограму зразка маси, яка містить 75 мас. % важкоспінливої полімінеральної глини та 15 мас. % кальцицьких відсівів, подано на рис. 2.

Аналіз отриманих даних (рис. 2) свідчить про те, що інтенсивне спікання матеріалу, яке супроводжується зменшенням відносної зміни його лінійних розмірів, починається при 900 °С та продовжується до максимальної температури випалу 1075 °С. При цьому зменшення (dL/L_0) становить близько 4 %. В інтервалі температур 900—950 °С на дилатометричній кривій спостерігається невелика площадка, наявність якої свідчить про можливе утворення кристалічної фази. При нагріванні зразка

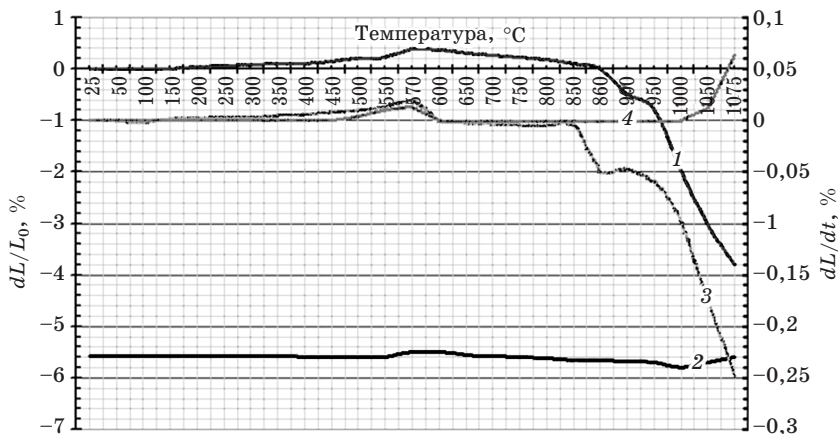


Рис. 2. Дилатограма зразка клінкерної маси:
 1 — dL/L_0 — нагрів; 2 — dL/L_0 — охолодження; 3 — dL/dt — нагрів;
 4 — dL/dt — охолодження

в інтервалі температур 550—600 °С відбувається збільшення лінійних розмірів зразка, що пояснюється поліморфними перетвореннями кварцу, які супроводжуються збільшенням об'єму кварцових зерен. Слід зазначити, що при охолодженні матеріалу в тому ж температурному інтервалі збільшення лінійних розмірів є майже непомітним, що свідчить про факт розчинення кварцу у високоактивному розплаві, утвореному при плавленні лужноземельних сіенітів, які входять до складу маси. Це є позитивним технологічним фактором, оскільки наявність великої кількості вільного кварцу в матеріалі призводить до розрихлення структури матеріалу під час випалу за рахунок утворення мікротріщин по контуру кварцових зерен. Звичайно, в такому випадку спостерігається збільшення водопоглинання та зменшення морозостійкості та міцності керамічного матеріалу.

Висновки

У результаті комплексних досліджень хіміко-мінерального складу сировинних матеріалів та дослідження процесів, що супроводжують їх термообробку, розроблено технологічні маси, які дозволяють отримати як стінові, так і дорожні клінкерні вироби з комплексом властивостей, що задовольняють вимоги ДСТУ Б В.2.7-245:2010. Встановлено оптимальну кількість добавок у вигляді техногенної сировини (відходів видобування, переробки та збагачення кварц-польовошпатової сировини)

та визначено їх роль, яка полягає у прискоренні процесів рідкофазового спікання та фазоутворення за температури випалу 1100 °С. Визначено вплив співвідношення червоновипальної полімінеральної монтморилонітвмісної глини та біловипальної каолініто-гідрослюдистої глини на фізико-механічні та експлуатаційні властивості та колір клінкерних керамічних матеріалів. Здійснені розробки надають можливість отримати якісні вироби при використанні широко розповсюджених полімінеральних важкоспівликих глин. Залучення до виробництва відходів гірничовидобувної промисловості не вимагає внесення змін до традиційної технологічної лінії з виробництва клінкерної цегли. Використання запропонованої техногенної сировини дозволить скоротити виробничі витрати та знизити собівартість продукції, що сприятиме підвищенню конкурентоспроможності виробів на ринку клінкерних будівельних матеріалів.

Бібліографічний список

1. *Заюков І. В.* Перспективи розвитку житлового будівництва в Україні: економічний та соціальний аспект / І. В. Заюков // Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві : зб. наук. пр. Вінницького нац. техн. ун-ту. — Вінниця, 2008. — С. 104—109.
2. *Федоренко Е. Ю.* Технологические аспекты повышения качества клинкерных керамических материалов / Е. Ю. Федоренко, М. И. Рыщенко, Л. В. Присяжная // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. — № 111. — С. 119—207.
3. Применение палеогеновых глин Харьковского яруса в технологии клинкерных материалов / М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Э. С. Цыбулько [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 6. — С. 68—72.
4. *Блискун С. П.* Комплексне використання кварц-польовошпатової сировини Лозуватського родовища в керамічному виробництві / С. П. Блискун, М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко // Будівельні матеріали та вироби. — 2009. — № 4 (57). — С. 19—22.
5. Перспективы использования и применение отходов горнодобывающей промышленности в производстве плотноспеченной строительной керамики / [Рыщенко М. И., Федоренко Е. Ю., Михеенко Л. А., Филатов Д. А.] // Сб. науч. тр. по материалам XVIII междунар. науч.-техн. конф., 7—11 июня 2010 г. / под общей ред. к.т.н. В. Ф. Костенко, А. И. Абрамовича. — Х. : УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2010. — С. 81—88.
6. *Резницкий Л. А.* Химическая связь и превращения оксидов. — М. : Изд-во МГУ, 1991. — 164 с.
7. Вироби керамічні клінкерні. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7.245:2010. — [Чинний від 2011-09-01]. — К. : Мін-во регіонального розвитку та будівництва України, 2011. — 31 с. — (Стандарт України).
8. *Кондратенко В. А.* Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства / В. А. Кондратенко. — М. : Композит, 2005. — 512 с.
9. *Murray H. H.* Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Septiolit and common Clays / H. H. Murray. — Amsterdam, the Netherlands: Elsevier, 2007. — 180 p.

Рецензент к. т. н. Дуніков О. В.