

## ВЛИЯНИЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

**По результатам исследований установлено, что термическая обработка высокомагнезиального техногенного силикатного сырья сопровождается сложными процессами изменения фазового состава и структуры, которые определяют формирование комплекса необходимых свойств керамического изделия.**

**Ключевые слова:** строительная керамика, техногенное магнезиальное сырье, минералогический состав, обжиг, структура, фазовые превращения

В настоящее время отмечается стабилизация работы промышленности строительных материалов и строительной индустрии в целом. Важнейшей задачей развития строительной отрасли является создание эффективных ресурсо- и энергосберегающих технологий производства современных высококачественных, конкурентоспособных строительных материалов, в том числе керамических изделий (кирпич, облицовочная плитка, черепица и др.). Однако, развитие отечественной строительной керамики сдерживается отсутствием запасов высококачественных глин в стране, а также отсутствием зачастую и технологий, позволяющих получить конкурентоспособную продукцию на уровне мировых стандартов по качеству из низкосортного сырья. Сегодня проблема эффективности производства в подотрасли керамических материалов чаще всего решается за счёт вовлечения в технологический процесс добавок различного назначения, реже – за счет вовлечения в производство нетрадиционных видов минерального сырья, использование которого стало рентабельным благодаря разработке эффективных технологий или дополнительного исследования свойств сырья.

В настоящее время в Оренбургской области разведано и разрабатывается более 100 месторождений глинистого сырья различного качества [1]. Наиболее перспективными месторождениями к использованию в производстве отделочной керамики с учетом промышленного запаса, степени освоения, близости к транспортным магистралям являются: Кумакское, Соль-Илецкое, Чернореченское и другие. Однако, несмотря на значительные и разнообразные природные запасы глинистого сырья, экономическое освоение месторождений, значительную территориальную протяженность, в

области отсутствуют предприятия по выпуску керамической плитки, высококачественного кирпича, в том числе облицовочного, черепицы. Потребности в этих видах строительной керамики обеспечиваются за счет ввоза их из других регионов страны (Самарская область, Республика Башкортостан и др.) или из ближнего (Беларусь) и дальнего зарубежья (Китай, Испания и др.). В связи с этим в лаборатории кафедры «Технология строительных материалов и изделий» Оренбургского государственного университета проводится научная работа, направленная на изучение возможности широкого вовлечения в производство строительной керамики сырья Южно-Уральского региона (низкосортного алюмосиликатного сырья и техногенных магнезиальных продуктов горно-обогачительных комбинатов, далее по тексту ГОКов) и организации местных производств.

Для исследований выбрана умеренно-пластичная глина Чернореченского месторождения. По минералогическому составу глины Чернореченского месторождения – смешанослойные образования хлорито-гидролюдистого состава, с примесью кварца, полевого шпата, что подтверждается результатами РФА (рис. 1), комплексного ДТА (рис. 2).

Доля непластичной составляющей глины порядка 30 %. Огнеупорность глин колеблется от 1180°C до 1200°C. Усадка воздушная составляет 8,1–9,3 %, усадка общая 8,2–9,5 %. Максимальная температура спекания – 1150°C. Чувствительность глины к сушке – средняя (коэффициент чувствительности к сушке – более 1,0–1,24). Химический состав глин представлен в таблице 1.

Особую актуальность в настоящее время приобретает проблема применения в производстве

керамических материалов техногенного сырья, так как строительная индустрия наиболее материалоёмкая отрасль промышленности, способная переработать миллионы тонн минерального сырья, в том числе и попутно-добываемых продуктов горно-обогатительной промышленности.

Ранее проведенные исследования [2] показали, что техногенные продукты горнорудной промышленности, содержащие силикаты магния, полученные в результате переработки месторождений в виде измельченной минеральной массы (порошка, песка, щебня), являются перспективным нетрадиционным сырьем для изготовления различных строительных материалов, в том числе изделий строительной керамики, и способны заменить традиционные виды сырья в изделиях из малокомпонентных шихт.

Проведенный петрографический анализ высокомагнезиальных техногенных продуктов, находящихся в отвалах на территории Оренбургской области, позволил установить, что по минералогическому составу – это безводные и водные силикаты магния: дуниты, серпентини-

ты аподунитовые, серпентиниты, пирофиллитовые ассоциации. В работе с целью создания каркаса черепка, улучшения процесса спекания массы в состав шихты вводились аподунитовые серпентиниты – отвалы продукты Халилов-

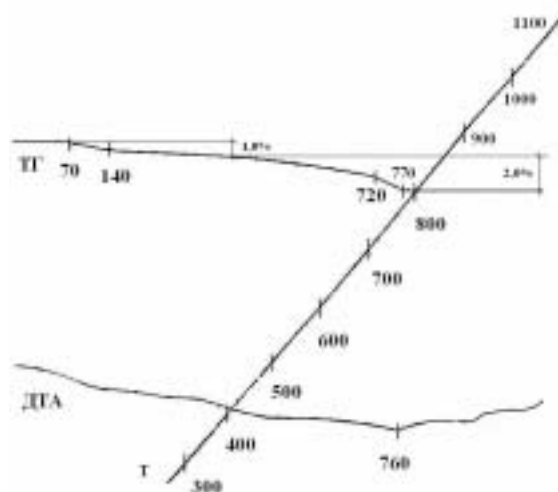
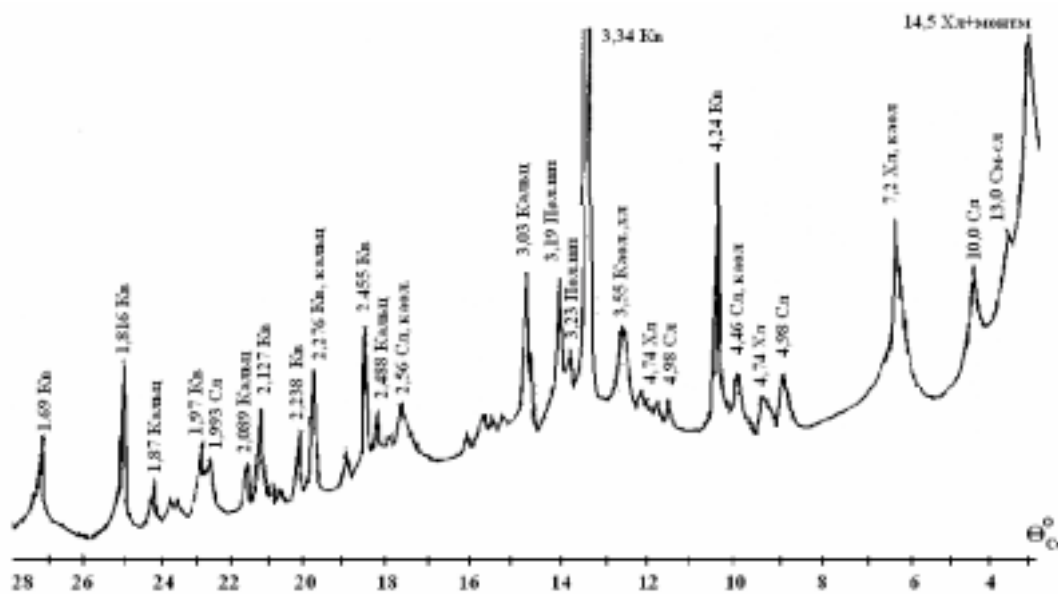


Рисунок 2. ДТА глины Чернореченского месторождения



кв – кварц; каолин – каолинит; калцит – калцит; сл – слюда; хл – хлорит; см-сл – смешанослойные; монтм – монтмориллонит

Рисунок 1. Рентгенограмма глины Чернореченского месторождения

Таблица 1. Химический состав сырья

Месторождение	Содержание оксидов, %							п.п.п.	Итого
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Σ R <sub>2</sub> O			
Чернореченское	60,57	11,27	4,7	2,42	8,74	3,23	9,07	100,0	
Халиловское	41,56	1,18	4,95	39,72	0,2	0,01	12,38	100,0	

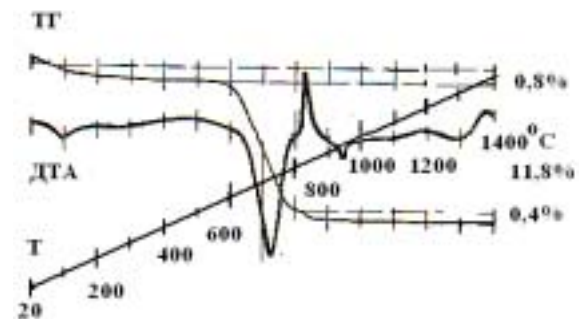
ского горно-обогатительного комбината (Южный Урал, Оренбургская область).

Основная задача физического эксперимента – исследовать влияние техногенных продуктов ГОКов, содержащих силикаты магния (на примере аподунитовых серпентинитов Кемпирсайского массива), на технологические свойства изделий строительной керамики: прочность, плотность, водопоглощение, общую усадку в условиях низкотемпературного обжига.

На первом этапе исследований изучались особенности минералогического состава серпентинитов Халиловского месторождения. Согласно результатам количественного рентгенофазового анализа, выполненного ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» МПР России (г. Казань), серпентинитовое техногенное сырье содержит серпентинитовые минералы в количестве  $(83 \pm 7)\%$ . Химический состав серпентинитового техногенного сырья представлен в таблице 1, результаты рентгенофазового анализа приведен на рисунке 3, термограмма – рисунок 4.

Серпентинитовые минералы представлены смесью хризотила и лизардита в соотношении, близком к 2:1. Пластинчатые листочки лизардита образуют сростки в виде вееров, розеток или беспорядочного расположения. Прожилки складываются из хризотиловой модификации серпентина. Здесь же группами размещены крипстокристаллические зерна карбонатов: доломита  $12 \pm 2\%$ , магнезита  $5 \pm 1\%$ .

Сравнительный анализ термических эффектов на кривой ДТА опытного серпентинита и наиболее типичных ДТА и ТГ минералов группы серпентина [3] подтверждает то, что главным порообразующим минералом является серпентин. В области нагрева от 20 до  $1000^\circ\text{C}$  фиксируются три эндотермических эффекта (очень слабые в интервалах температур  $80\text{--}130^\circ\text{C}$  и  $830\text{--}900^\circ\text{C}$ , интенсивный при  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ ). Количество выделяющейся на первом этапе воды (менее  $12\%$ ) и ступенчатый переход на термограмме от эндотермического эффекта к экзотермическому в интервале  $780\text{--}810^\circ\text{C}$  указывает на присутствие труднораспущивающихся на волокна жильных серпентинитов с клинохризотиловой структурой.



ТГ – кривая потери массы; ДТА – дифференциально-термическая кривая; Т – кривая нагрева

Рисунок 4. Дериватограмма серпентинитового сырья Халиловского ГОКа

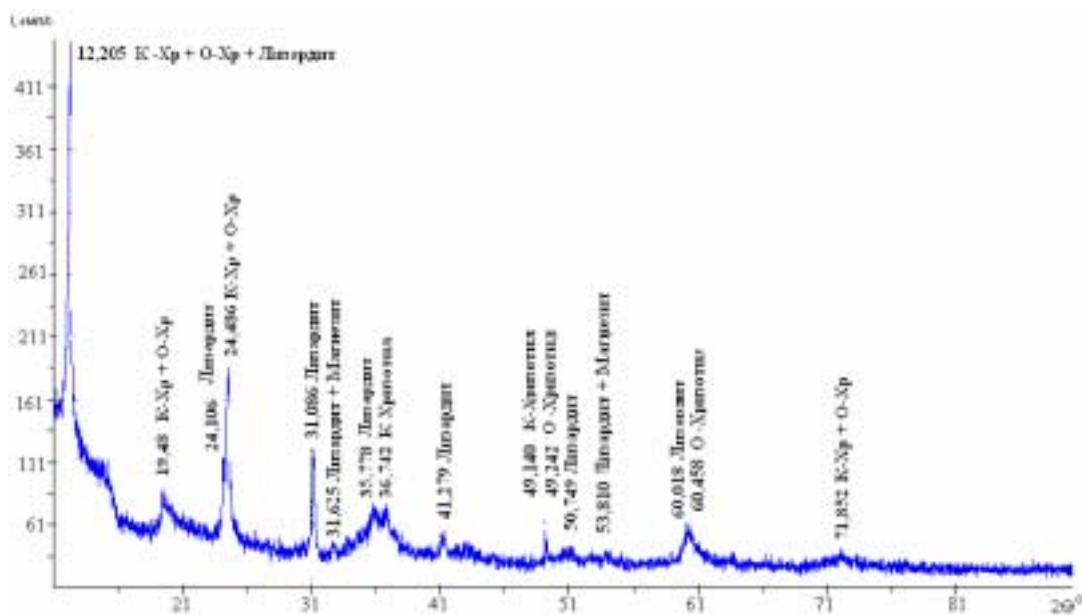


Рисунок 3. Рентгенограмма серпентинитового техногенного сырья Халиловского массива

Таблица 2. Экспериментальные составы масс, %

Наименование компонентов шихты	Номер состава									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Глина	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Серпентинитовое техногенное сырье	–	10	20	30	40	50	60	70	80	90

На несовершенство структуры серпентина указывает тот факт, что третий (слабый по интенсивности) эндотермический эффект, совпадает по температуре с более интенсивной экзотермической реакцией. В связи с этим явлением на кривой ДТА исследуемого техногенного сырья третий эндотермический эффект не проявляется. Второй эндотермический эффект свидетельствует о разрушении структуры минерала серпентина с одновременным удалением группы [ОН]. На кривой ТГ при температуре 650°C фиксируется резкий скачок потери массы, равный 0,4 %.

При дальнейшем нагревании до 790–810°C из продуктов разрушения кристаллической решетки образуются новые кристаллические фазы: форстерит (кристаллический) и энстатит («рентгеноаморфный»). Эти процессы подтверждаются экзотермическим эффектом на кривой ДТА и данными РФА. Петрографический анализ пробы, обожженной при температуре 1300°C, свидетельствует о переходе энстатита в протоэнстатит с одновременной собирательной рекристаллизацией. Таким образом, термическая обработка аподунитовых серпентинитовых техногенных продуктов сопровождается сложными процессами изменения их фазового состава и структуры. Аналогичные процессы фазообразования происходят и при термической обработке химически чистого оксида магния в производстве огнеупоров и изделий технической керамики [4]. Этот факт и анализ процессов, происходящих в

системе  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ , позволяют предположить возможность использования магниезальных техногенных продуктов в технологии получения изделий строительной керамики, глазурей и пигментов для них, активной роли магниесодержащего сырья в создании каркаса керамического черепка изделий, формировании технологических свойств изделий.

Для изучения дообжиговых и термических свойств алюмомагнезиальной керамики сырьевые материалы дозировались согласно составов, указанных в таблице 2, подвергались тонкому помолу в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите № 0315 1–3 %, увлажнялись и подготавливались формовочные массы с влажностью 18–24 % в зависимости от доли пластичного компонента в смеси.

Подготовленные массы вылеживались в течение суток и подвергались формованию. Высушенные образцы обжигались в лабораторной печи при температуре 1050 °C. Выдержка образцов - плиточек при максимальной температуре составляла 30 минут, образцов - кубиков – в течение 2 часов.

Обработка результатов экспериментов проводилась с использованием стандартной программы. Для каждого из этих составов определялись дообжиговые свойства (воздушная усадка, коэффициент чувствительности глины к сушке, связующую способность глинистого вещества) и обжиговые свойства (огневая и общая усадка, водопоглощение, предел прочности при сжатии).

Как видно из рисунка 5, увеличение доли магниесодержащего техногенного сырья в шихте позволяет существенно улучшить сушильные свойства изделий - снижается практически на 50 % чувствительность изделия – сырца к сушке, уменьшаются на 40–45 % первичные усадочные деформации, развитие которых является наиболее опасным явлением. Эти параметры позволяют изменить режим сушки – ускорить



Рисунок 5. Динамика изменения дообжиговых свойств системы «глина Чернореченская+серпентинит»

данный процесс. Однако увеличение доли техногенного сырья в шихте приводит к снижению связующей способности глинистого компонента на этапе формования, но при этом механическая прочность изделия-сырца оказывается достаточной для перемещения изделий по технологической линии для дальнейшей обработки во время сушки и обжига.

Динамика изменения свойств изделий после обжига в диапазоне 1000–1200°C (рис. 6) свидетельствует о возможности получения изделий с водопоглощением до 16–17% и пределом прочности при сжатии 10–10,8 МПа при введении 10–15% магнезимального техногенного сырья. Дальнейшее увеличение температуры обжига без изменения его продолжительности интенсифицирует процессы формирования структуры черепка и позволяет моделировать шихтовый состав. При повышении температуры обжига опытных образцов до 1100°C количество техногенного сырья в массах с водопоглощением не более 16–17% возрастает до 35–40%; при обжиге в интервале 1150–1170°C доля техногенного сырья в массах с аналогичным показателем возрастает до 60–65%. Следует отметить, что увеличение доли техногенного магнезимального сырья в шихтах опытных изделий не сопровождается снижением механической прочности.

Таким образом, установлено, что в условиях низкотемпературного обжига возможно получение изделий строительной керамики (плитка для внутренней отделки стен, изразцы, кирпич, черепица) с удовлетворительными физико-механическими свойствами на основе магнезимального техногенного сырья и низкосортных глин.

10.02.2011

#### Список литературы:

1. Объяснительная записка к обзорной карте месторождений строительных материалов Оренбургской области / под ред. А.И. Лисицына [и др.]. – М.: Союзгеолфонд, 1988. – 449 с.
2. Гурьева В.А. Физико-химические исследования использования дунитов в декоративно-отделочной керамике / В.А. Гурьева. – Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2007. – 129 с.
3. Иванова, В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова [и др.]. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
4. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов. – Л.: Наука, 1972. – 447 с.

Сведения об авторе: **Гурьева Виктория Александровна**, доцент кафедры технологии строительных материалов и изделий Оренбургского государственного университета, кандидат технических наук, доцент, 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3132, e-mail: Victoria-Gurieva@rambler.ru

UDC 691.42

Gurieva V.A.

#### EFFECT OF ALUMINA-MAGNESIA RAW ON FORMATION OF BUILDING CERAMICS PROPERTIES

According to the research it is found that heat treatment of high-magnesia silicate man-made materials is accompanied with complex processes of change in phase composition and structure, which determine the formation of a complex of necessary properties of ceramic products.

Key words: building ceramics, man-made magnesia raw materials, mineral composition, burning, structure, phase transformations

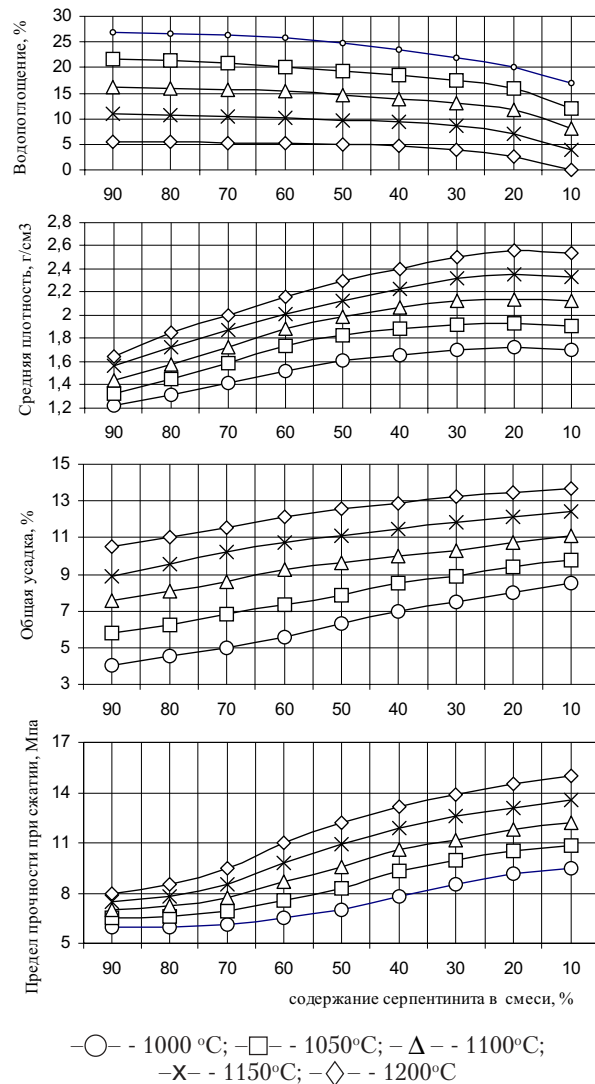


Рисунок 6. Изменение свойств в системе «состав – температура обжига – свойство» зависимости от температуры обжига