

Министерство науки и высшего образования РФ  
Южно-Уральский государственный университет (НИУ)  
Институт «Архитектурно-строительный»  
Кафедра «Строительные материалы и изделия»

ВКР ПРОВЕРЕНА	ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Рецензент	Заведующий кафедрой
/ /	/А.А. Орлов/
« » 2019 г.	« » 2019 г.

**Пояснительная записка к выпускной квалификационной работе**  
**08.04.01.2019.00.00.ПЗ**  
**Исследование процессов структурообразования в строительной керамике на**  
**основе глин Челябинской области**

Руководитель ВКР

/В.В. Зимич /  
« » 2019 г.

Автор ВКР  
Студент группы АС –

/ А.О. Критинина /  
« » 2019 г.

Нормоконтролёр

/А.А. Кирсанова/  
« » 2019 г.

Челябинск  
2019



Оглавление	
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	8
1.1 Актуальность темы исследования.....	8
1.2 Основное сырье для керамических материалов .....	10
1.3 Состав и структура керамического черепка, обеспечивающие стенным керамическим материалам повышенную морозостойкость .....	12
1.3.1 Влияние пористости керамического черепка на морозостойкость и другие свойства.....	12
1.3.2 Влияние фазового состава керамического черепка на морозостойкость и другие свойства.....	15
1.4 Методы формирования заданной структуры и состава керамического черепка.....	17
1.4.2 Использование отходов энергоемких производств.....	17
1.4.3 Использование добавок-минерализаторов и добавок флюсующего действия.....	20
ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ .....	23
ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ .....	25
2 МАТЕРИАЛЫ .....	26
2.1 Исходные материалы.....	26
2.1.1 Глина .....	26
2.1.2 Добавка шламов карналлитовых хлораторов (ШКХ).....	38
2.1.3 Уголь .....	40
2.1.4 Вода .....	40

					<b>08.04.01.2019.084.00.00.ПЗ</b>			
Изм	Дата	№ докум.		Дата				
Разраб.		Критинина А.О.			Исследование процессов структурообразования в строительной керамике на основе глин Челябинской области	Литера	Лист	Листов
Проверил		Черных Т.Н.				ВКР	5	107
Нормоконтр.		Кирсанова А.А.				ЮУрГУ (НИУ) Кафедра «Строительные материалы и изделия»		
Зав. каф.		Орлов А.А.						

3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	42
3.1 Физико-механические методы испытаний.....	42
3.2 Физико-химические методы исследований.....	42
3.2.1 Дериватографический (термический) анализ (ДТА) .....	42
3.2.2 Рентгенофазовый анализ (РФА).....	44
3.2.3 Электронная микроскопия .....	46
3.2.4 Порометрия.....	48
3.3 Математическое планирование эксперимента.....	51
3 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ .....	56
3.1 Регулирование структуры керамического черепка с помощью выгорающей добавки .....	56
3.1.1 Влияние угольной добавки на структуру и фазовый состав керамики.....	56
3.1.2 Влияние угольной добавки на свойства керамики.....	59
ВЫВОДЫ ПО П. 3.1. ....	63
3.2 Регулирование структуры керамического черепка с помощью солесодержащей добавки .....	65
3.2.1 Влияние ШКХ на фазовый состав и структуру керамического черепка.....	67
3.2.2 Влияние ШКХ на свойства керамического черепка .....	74
ВЫВОДЫ ПО П. 3.2 .....	80
4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	81
4.1 БЖД человека.....	81
4.2 Защита окружающей среды .....	82

ВЫВОДЫ ПО П.4 .....	83
5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	85
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	88
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	90
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	96

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Актуальность темы исследования

За последние 100 лет отрасль производства строительных материалов значительно выросла. Качественное и количественное увеличение требований к технологиям и изделиям привели к необходимости расширения сырьевой базы, а также принятия в процессы производства в качестве сырья отходов различных производств промышленности. В технологии керамики все механизмы управления свойствами заключаются в подборе и подготовке состава шихты (зависит от качества исходной глины и отощителей), а также изменения температурной обработки полуфабриката. Только усложнение технологии и тщательный подбор шихты могут сделать возможным получение высококачественной керамики с современными требованиями к эксплуатационным свойствам. На сегодняшний день существует необходимость получить не просто долговечные, а долговечные пористые материалы. Не так давно ужесточились требования к теплотехнике и звукоизоляции стен зданий, и у строителей появился выбор: либо увеличить толщину стены из керамических изделий и затратить дополнительные материалы, время и трудовые ресурсы, либо использовать более "эффективные" изделия. Естественным образом производители стеновой керамики отреагировали выпуском более "теплых" изделий, эффективных керамических блоков и кирпича. Низкая теплопроводность этих материалов достигнута за счет повышения их пористости. Большое количество пор привело к высокому водопоглощению и повышенной адсорбционной влажности, а это резко снизило такое важное свойство для большинства регионов нашей страны как морозостойкость.

Вторая и часто основная причина низкой морозостойкости экономического характера. Выпускаются только конкурентоспособные материалы с минимизированными затратами на технологический процесс, в

частности температуру/длительность обжига, на добычу и подготовку сырья, что также не способствует улучшению морозостойкости.

Еще одна важная проблема в производстве строительных материалов – это истощение природных ресурсов. Запас каолиновых "жирных" глин на многих разрабатываемых месторождениях находится в дефиците. С этим сталкивается большинство заводов, построенных в прошлом веке. Те месторождения, к которым эти заводы были привязаны при строительстве, начинают истощаться, сырье приходится покупать или работать на более "грязном". В обоих случаях имеет место переменность состава сырья, критичная в плане изменения как основного, так и примесных минералов. Изменение даже доли процента некоторых примесей ведет к значительному изменению структуры и свойств керамического черепка. Показатели всех свойств, в том числе, морозостойкости, начинают "гулять", иногда выходя за пределы допустимого.

Согласно ГОСТ 530 – 2012 "Кирпич и камень керамические. Общие технические условия" кирпич и камень должны быть морозостойкими и в зависимости от марки по морозостойкости в насыщенном водой состоянии должны выдерживать без видимых повреждений или разрушений не менее 25; 35; 50; 75; 100; 200 или 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания [9]. На практике, при использовании местных глин, морозостойкость составляет не более 100 циклов [1].

Все производства Челябинской области встречаются с вышеописанными трудностями получения морозостойких материалов, которые так необходимы для строительства промышленных и гражданских объектов не только в нашем регионе, но и на севере Российской Федерации, где уровень спроса на качественные материалы растет с каждым годом.

Высокие требования к качеству получаемых материалов без модификаций состава шихты возможно обеспечить лишь повышением энергоемкости производства. Таким образом, повышение эксплуатационных характеристик стеновой керамики является актуальной задачей, которую

можно решить путем направленного формирования структуры керамического черепка с помощью изменения состава шихты и/или оптимизации технологических параметров производства.

## 1.2 Основное сырье для керамических материалов

Исходное сырье для производства стеновой керамики представлено в большинстве случаев легкоплавкими глинами. Глинами являются горные породы осадочного происхождения, представленные в большей степени высокодисперсными алюмосиликатами, которые при затворении водой образуют пластичную массу, формуемую и подвергаемую сушке, далее обжигу при повышенных температурах. Благодаря этому получают изделие нужной формы с определенной прочностью.

По геологическому возрасту в большей степени используют глины аллювиальные – легкоплавкие однородные глины без каменистых включений, также дилувиальные – легкоплавкие глины и суглинки, часто неоднородны, с включениями известняка. Содержание песка в таких глинах может достигать до 50 %, в суглинках – от 50 до 85 %.

Химический состав сырья разбивает глины на группы. Каолиновые глины богаты оксидом алюминия (содержание до 38 %), содержание кремнезема в них достигает в среднем 46 – 48 %, отличаются низким содержанием оксидов магния, кальция и железа, и немного повышенными значениями ППП. Более бедные глины – суглинки содержат не более 14 – 15 % оксида алюминия и до 70 – 72 % кремнезема, при этом обнаруживают большее количество примесей других оксидов.

По минералогическому составу легкоплавкие глины содержат гидрослюды и небольшие количества гидроксидов алюминия и железа, основная примесь в глинах – кварцевый песок, придает глине запесоченность. Содержание известняка и доломита в виде карбонатов кальция и магния делают глину короткоплавкой, иногда переводят в категорию мергелистых вяжущих. Включения известняка могут вызывать



появление "дутиков", что ухудшает ее качество. Углистые остатки придают изделиям более темных цвет.

Главные глиняные минералы, придающие сырью свойство пластичности при затворении водой, являются каолинитом, монтмориллонитом и иллитом. Это водные алюмосиликаты, которые можно описать формулой такого вида  $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ .

Каолинит – наиболее распространенный глинисты минерал, имеет размер частиц менее 0,01 мм. Структура в виде двухслойного пакета из октаэдрического и тетраэдрического слоев, решетка плотная и малоподвижная. После обжига светлого цвета.

Монтмориллонит – следующий распространенный минерал в глинах, имеет размер частиц менее 0,001 мм. Структура в виде трехслойного пакета представлена двумя тетраэдрическими и одним октаэдрическим слоем. Связь слоев слабее, структура более подвижная, способна забирать в себя большое количество воды. Основным отличием от каолинита – частое встраивание в кристаллическую решетку катионов магния, натрия, железа.

Глинистые сланцы являются твердыми уплотнившимися глинами, используются как отошитель в производстве керамики (опыт производств в США).

Зерновой состав глин для производства стеновой керамики достаточно разнообразен. Доля частиц размером менее 1 мкм может быть от 5 до 30 %, большинство частиц имеет размеры от 0,05 до 0,005 мм, их доля до 70 %.

Пластичность легкоплавких глин находится в интервале от 20 до 7, являются глинами средней и умеренной пластичности. Огнеупорность таких глин 1150 – 1250 °С, а температура спекания 1100 – 1150 °С, интервал спекания равен 50 – 100 °С, данные глины низкотемпературного спекания.

Трепелы и диатомиты имеют низкую плотность в пределах от 0,4 до 1,2 г/см<sup>3</sup> в следствии высокой пористости. Благодаря ей они часто выступают в качестве добавки к глинам, из-за чего сырец быстрее сохнет и имеет низкие показатели воздушной усадки.

Таким образом, две основные функции глин в керамике – это создание пластичного теста и достижение нужной прочности после спекания – определяются минеральным составом. Пластичность появляется при наличии в исходном сырье достаточного количества алюмосиликатов – каолинита и монтмориллонита. Эти же минералы отвечают за спекание системы при повышенных температурах, являясь связующим компонентом фаз. В настоящее время после многолетнего использования карьеров и в условиях истощения запасов глиняного сырья производители вынуждены работать на бедном и более загрязненном сырье и достигать высоких характеристик конечного продукта, что возможно только корректировкой сырья.

### 1.3 Состав и структура керамического черепка, обеспечивающие стеновым керамическим материалам повышенную морозостойкость

Основные свойства керамических изделий, в т.ч. морозостойкость обусловлены особенностями состава и структуры этого материала. Морозостойкость – способность материала в насыщенном водой состоянии выдерживать множество ЦЗО без значительного понижения прочностных характеристик и без видимых признаков разрушения.

#### 1.3.1 Влияние пористости керамического черепка на морозостойкость и другие свойства

Морозостойкость во многом определяется структурой порового пространства материала, именно замерзание воды в порах после ее поглощения извне черепом изделия приводит к появлению растягивающих напряжений внутри материала. Обеспечение морозостойкости достигается не только заданной пористостью, но и прочностью стенок пор [11].

Поровая структура характеризуется размерами и формой пор, в керамике вследствие процессов обжига практически всегда образуются поры сферической формы. По диаметру их условно делят на безопасные (менее 0,1 мкм, в них вода не попадает, следовательно, не замерзает в зимний

период эксплуатации); опасные (от 0,1 до 200 мкм, где вода замерзает при пониженных температурах) и резервные (более 200 мкм, в которых вода не задерживается). Большинство пор в керамическом черепа объединены капиллярами, по которым может перемещаться вода. Поры менее 0,1 мкм удерживают воздух и водой не заполняются [2].

В процессе эксплуатации при пониженных температурах разная степень переохлаждения воды в порах и капиллярах из-за разных размеров и нахождения в пространстве приводит в миграции воды и пластическому перемещению льда, что создает повышенное внутреннее давление в керамическом изделии. Доказано, что в изделиях с порами и капиллярами малого радиуса в водонасыщенном состоянии вода движется в направлении теплового потока, в то время как при увеличении радиуса пор и капилляров вода изменяет направление и движется против теплового потока, это связано с напорным действием расширяющейся замерзающей воды.

Напорное действие по Эверетту можно посчитать исходя из разности давлений льда в поре и сообщающимся с ней капилляром. Оно зависит от поверхностного натяжения на границе фаз вода – лед и радиусов сообщающихся пространств. Превышение давления в порах и капиллярам выше прочности их стенок приводит к разрушению материала.

Таким образом, размеры пор прямо влияют на прочностные характеристики и процессы разрешения материала. При небольших радиусах пор и, соответственно, низком водопоглощении материала наблюдается поверхностное разрушение, т.к. отслаивание. При больших размерах пор наблюдается объемное разрушение, т.е. раскалывание. Второй вид наиболее опасен, т.к. приводит к практически полной потере прочности.

Согласно ГОСТ 379 – 2015 [55], снижение прочности кирпича во время тестирования его морозостойкости должны быть не более 25 %. с такими показателями изготавливается большинство изделий, представленных на рынке. Существуют и более качественные изделий, снижение морозостойкости которых может не превышать 5 %, но стоимость таких

изделий несоизмеримо выше. Такие изделия выдерживают более 200 циклов замораживания и оттаивания. В настоящее время для изготовления керамики такого качества используется только чистое каолиновое сырье.

Садунас в своих работах [56] указывает на прямую связь морозостойкости с хрупкостью. Хрупкость, с точки зрения физики, представляется как способность материала разрушаться при ударных нагрузках. Хрупкость керамических изделий выражают числом Феппля как отношение прочности при сжатии к величине работы, затрачиваемой на разрушение кубической единицы материала. По числу Феппля можно сделать вывод о том, что изделия, обожженные в восстановительной среде более хрупкие, чем изделия, обожженные в восстановительной среде с окислительным завершающим этапом. Следовательно, увеличение в керамике стеклофазы приводит к увеличению ее хрупкости, далее снижению морозостойкости. Изделия из легкоплавких составов более хрупкие.

Таким образом, зная степень влияния структуры порового пространства на морозостойкость, целесообразно повышать долговечность стеновой керамики на доступном сырье благодаря заданной поровой структуре, формируя «безопасную» пористость с размером менее 0,1 мкм. Также важно отслеживать долю стеклофазы, ее влияние выражается в двух аспектах. Во-первых, стеклофаза может обеспечить прочность стенок пор, во-вторых, может повысить хрупкость материала, тем самым снизив морозостойкость.

### 1.3.2 Влияние фазового состава керамического черепка на морозостойкость и другие свойства

Формирование фазового состава керамического черепка происходит на стадиях геологической и технологической предыстории, причем, наибольшее влияние имеют режимы термической обработки сырца.

Керамический черепок сложен двумя основными структурными составляющими: кристаллической и стеклофазой (образующейся при охлаждении расплава) [14].

Кристаллическая фаза представлена кристаллическими примесными минералами, основным из которых является кварц, и алюмосиликатными новообразованиями, чаще всего муллитом  $Al_4O_3[AlSi_2O_3]_2$  или  $Al_4[Al(Si_2Al)O_{13}]$ , имеющим, как правило, игольчатый габитус. Вытянутая форма кристаллов муллита формирует микроармированную структуру, способную лучше сопротивляться растягивающим нагрузкам, что положительно сказывается на прочностных показателях растяжения и изгиба, причем в конструкционной керамике большее значение имеет прочность на изгиб. Повышение прочности при растяжении также закономерно приводит к увеличению морозостойкости готовых изделий. При этом плотность готовых изделий за счет неплотной упаковки кристаллов муллита не увеличивается и предопределяет эффективные теплотехнические показатели керамического черепка. Аморфная фаза формируется за счет спекания керамики и представлена стеклообразующими оксидами. Также, рентгеноаморфными составляющими могут быть некоторые виды примесей в глинах и метакаолин, образующийся при нагревании каолинита. Состав стеклофазы, образовавшейся после спекания, зависит от вида и состава глин, а объем ее может достигать 60 %. Благодаря стеклофазе формируется прочность при сжатии. У керамики наблюдают незначительные упругие деформации именно благодаря наличию стеклофазы, после которых наступает хрупкое разрушение. Чрезмерное увеличение спекания приводит к значительным

огневым усадкам и повышению плотности, что нежелательно при производстве эффективной стеновой керамики.

В целом, согласно общепринятым представлениям, процесс формирования структурных фаз в керамике (без учета процессов в примесных составляющих) можно описать следующим образом. При температуре разложения глинистого минерала (для каолинита она составляет 925 °С) образуется кремнезем-глиноземистая шпинель (экзотермическая реакция), которая переходит в муллит при температуре 1100 °С с одновременным выделением кремнезема [3]. В этом случае схема процесса формирования муллита следующая: каолинит → метакаолинит → фаза шпинелевого типа → муллитовая фаза → развитие собственно муллита. Т.е. при температуре 925 °С слои метакаолинита сжимаются и образуют фазу шпинельного типа с выделением кремнезема. При повышении температуры до 1050-1100 °С структура типа шпинели переходит в муллитовую фазу, параллельно идет выделение кремнезема в виде кристабалита. В интервале температур 1200-1400 °С продолжается развитие кристабалита и муллита. Процесс сопровождается усадочными явлениями, а при достижении температуры 1300 °С кристабалит растворяется в стекле, а затем в виде расплава заполняет образовавшиеся в кристаллической решетке поры, данное явление объясняет огневую усадку [12].

Таким образом, для достижения долговечной керамики целесообразно повышать степень спекания с обязательным муллитообразованием.

#### 1.4 Методы формирования заданной структуры и состава керамического черепка

К основным технологическим приемам формирования заданной структуры керамического черепка относятся механоактивация, регулирование режимов обжига и введение в шихту дополнительных компонентов.

Механическое воздействие на шихту предполагает создание более дефектной исходной структуры для интенсивного взаимодействия компонентов шихты в процессе обжига. Это приводит к увеличению степени муллитобразования и спекания без повышения температур до 1200-1300 °С. Данный способ эффективен, и позволяет при той же температуре повысить выход готового продукта с 22 до 70 % после обработки смеси в активаторе. Недостаток данного способа заключается в том, что в качестве активаторов выступают энергоемкие мельницы, типа шаровых, что исключает доступное внедрение данной технологии в производство.

Более эффективными в современной технологии стеновой керамики является модификация сырья различными добавками и отходами промышленности. В результате исследований, проведенных различными исследователями в нашей стране и за рубежом, определился ряд материалов, добавление которых в сырьевую смесь позволяет целенаправленно корректировать формовочные свойства смеси, сушильные свойства сырца и обожженного изделия.

##### 1.4.2 Использование отходов энергоемких производств

Производство строительных материалов – одна из самых энергоемких отраслей, рациональное использование сырья и энергетических ресурсов – важное условие эффективности и экономической состоятельности производства. В отрасли керамических материалов фазовый состав конечного продукта и полученные физико-химические свойства керамики,

определяющие качество изделий, в большой степени зависит от процесса обжига.

*Отходы топливной промышленности - зола-унос и шлаки*

Распространенный отход при сжигании горючих сланцев – зола-унос. Этот отход улавливается из дымовых газов фильтрами ТЭС и представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий из минеральной части сжигаемого топлива. Также распространены крупнотоннажные отходы топливной промышленности – шлаки, представляющие собой сплавленные частицы зол. Размер частиц золы-уноса колеблется от 3-5 до 100-150 мкм, размер частиц шлака – от 0,15 до 30 мм.

Техногенные породы – золы и шлаки, по химическому составу часто представлены алюмосиликатными системами. Это позволяет заменять часть шихты керамического кирпича такими отходами. Следует учитывать, что шлаки и золы не обладают пластичностью, поэтому оставшаяся часть шихты должна быть "жирной" глиной.

В породах топливной промышленности присутствуют следующие новообразования: волластонит, гидрослюда, не обладающая пластичностью, оксиды железа, которые из-за ограниченного доступа кислорода в тело шихты при обжиге восстанавливаются до магнетита.

Минералогический состав пород топливной промышленности может быть разным, зачастую обязательно наличие активного глинозема, присутствующего в виде дегидратированных глинистых минералов или в виде самостоятельных компонентов: глинозема, кремнезема и железосодержащих соединений. В отличие от зол и шлаков природное сырье почти не содержит стекловидных компонентов и характеризуются высокой сорбционной способностью.

Так в исследованиях Абдрахимова В.З. использовалась золошлаковая смесь в роли отошителя и интенсификатора спекания. Выявлено, что оксиды железа и кальция, присутствующие в добавке, способствуют спеканию при



невысоких температурах (от 1000 до 1050 °С), оксиды алюминия способствуют повышению прочностных показателей [1].

Наличие муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) в золе или в золошлаке, будет способствовать и образованию муллита при обжиге керамического кирпича. Будет происходить гетерогенная кристаллизация муллита.

#### *Углеродсодержащее сырье*

Углеродсодержащее сырье играет основную роль в виде добавки, отзывчивой на повышение температуры, при этом углерод не имеет особого значения в химических реакциях с образованием новых фаз. Сырье с низким коэффициентом спекания в современной технологии производства керамических материалов может стать превалирующим при использовании интенсификаторов реакций между начальными минералами. В качестве добавок могут выступать и чистое сырье, и техногенные отходы необходимого химического состава.

По результатам исследований российских и зарубежных ученых выявлен ряд материалов, введение которых в шихту целесообразно с точки зрения термической обработки. Выгорающие добавки искусственно повышают температуру обжига керамики, достигают температуры образования расплава [2].

Данного вида добавки удобны в применении, т.е. не влияют на внешний вид изделий, как некоторые виды солей, из-за которых может происходить высолообразование. Также их технологичность заключается в рациональном расходе добавки, концентрация не предельно низкая, что не всегда позволяет достигнуть равномерного распределения добавки в объеме шихты. Некоторые примеры разобраны в трудах Августинника, но крупномасштабного применения в производстве пока не описано [3].

Горгодзе Г.А. показал прямопропорциональную зависимость увеличения доли графита в сырьевой смеси и рост прочности готового изделия на монтмориллонитовом и каолиновом сырье. Также сделал

следующие основные выводы на основе эксперимента производства методом запрессовки в тело изделия углеродсодержащего сырья:

1. При температурах до 1000 °С керамический черепок сложен стеклофазой и муллитом, рост пиков которого на рентгенограммах невысокой степени кристаллообразования.

2. Ведение в шихту графита дозировками до 4 % показывает положительный рост стеклофазы, а также увеличение высоты пиков при РФА, что соответствует росту кристаллов муллита. [4]

#### 1.4.3 Использование добавок-минерализаторов и добавок флюсующего действия

Добавки-минерализаторы влияют на процесс формирования керамического черепка, модифицируют кристаллическую решетку изделия. Считается, что при введении добавок в шихту их действие заключается в растворении в жидкой фазе и формировании гомогенной жидкости или гетерогенной системы. Добавка деформирует кристаллическую структуру исходных фаз материала, образуя легкоплавкую смесь с несколькими компонентами шихты, после чего формируются минералы заданного состава и структуры.

На образование муллита влияет порядок групп, образующихся при обжиге и сходных по строению с твердой фазой, в результате процесс спекания улучшается. Для образования кристаллической решетки муллита необходимо, чтобы алюмоокислородные фазы находились и в шестерной, и в четверной координации, добавки-минерализаторы способны частично переводить шестерную координация в четверную.

##### *Оксиды-минерализаторы*

Характеры воздействия оксидов-минерализаторов на процессы спекания алюмосиликатных систем приведены ниже:

1. Образование твердых растворов. Основан на замещении алюминия в кристаллической решетке муллита на переходные металлы по причине

близкого ионного радиуса их катионов. Добавки рутила  $TiO_2$ , железистой руды  $Fe_2O_3$ , марганцевого концентрата  $MnO_2$ .

2. Управление реологическими свойствами. Соединения щелочных оксидов  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  снижают температуру обжига за счет увеличения сил взаимодействия между фазами в расплаве. По исследованиям действие добавок снижает температуру обжига на  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (5).

3. Комплексное действие флюсующего и минерализующего характера. Добавки  $CaF_2$  и  $NaF$  работают в данном направлении, т.к. являются легкоплавкими и реакционно активными соединениями.

По исследованиям Вакаловой Т.Н. [10] щелочные оксиды, а также оксиды железа и марганца уплотняют и, следовательно, упрочняют структуру керамического черепка. Получение качественной фазы кристаллического муллита происходит в интервале температур  $1300 - 1450\text{ }^\circ\text{C}$ , что не допустимо для технологии стеновой керамики, требующей пониженных температур.

В настоящее время рационально повышать степень вторичного использования природных ресурсов, а именно использование в производстве отходов, содержащих в достаточном количестве нужные химические соединения. Флюсующего, реологического действия можно достичь, используя отходы, состоящие из солей и щелочных оксидов. Например, перспективным является не утилизируемый в настоящее время отход - шламы карналлитовых хлораторов. ШКХ, которые содержат хлориды магния, способные в системе алюмосиликатов работать как эвтектики, снижая температуру спекания.

#### *Кристаллические затравки*

Распространенный способ – это использование на производстве кирпичного боя достаточной дисперсности в качестве добавки в шихту. Такая добавка выполняет несколько функций – экономии сырья, повышения прочности как заполнитель, экономии энергии при спекании, а также является центром кристаллизации при термической обработке шихты.

Добавки порошков кристаллических затравок цеолитов в небольших количествах увеличивают степень образования новых кристаллических фаз. Т.к. влияют на процесс кристаллизации алюмосиликатных гелей.

Затравки кристаллов цеолита являются центрами кристаллизации, находясь в щелочном алюмосиликатном растворе. Скорость роста кристаллофазы прямо пропорциональна массе введённых кристаллических затравок. Действие усиливается с уменьшением размеров затравок при сохранении одинаковой дисперсности [4].

Таким образом, использование добавок, особенно являющихся побочными продуктами промышленности, относится к современным и перспективным методам управления структурообразованием в керамике. Введение добавок позволяет регулировать связность, пластичность, воздушную и огневую усадки исходного сырья.

При истощающихся запасах "жирных" каолиновых глин целесообразно применения добавок-минерализаторов и флюсов, регулирующих свойства расплава, температуру спекания, формирование структуры. Такие добавки могут решить проблему низких прочностных характеристик и низкой морозостойкости благодаря увеличению степени спекания.

Для регулирования пористости и плотности, как следствие, управления теплоизоляционными характеристиками и морозостойкостью, целесообразно использовать выгорающие порообразующие углеродосодержащие добавки, в качестве которых рационально применять отходы химической и топливной промышленности.

## ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

1. Многолетнее использование карьеров глиняного сырья в условиях развивающейся сырьевой экономики неизбежно привело к истощению ресурсов. Предприятия, привязанные к собственным карьерам, соответственно, имеющие проверенную технологию производства, в настоящее время вынуждены затрачивать дополнительные ресурсы для нивелирования последствий работы на нестабильном по составу сырье – брак, несоответствие заданным характеристикам, дополнительный входной контроль. Повышение эксплуатационных характеристик стеновой керамики является актуальной задачей, которую можно решить путем направленного формирования структуры керамического черепка с помощью изменения состава шихты и/или оптимизации технологических параметров производства.

2. Классические технологии производства стеновой керамики описаны с использованием каолинитового сырья в качестве пластификатора для шихты для достижения формуемости и прочности керамического черепка после спекания. На "нежирных" примесных глинах сложно получить высокие прочностные характеристики и морозостойкость конечного продукта.

3. Долговечность материала прежде всего зависит от характеристик прочности и морозостойкости, в керамике большое значение в достижении данных характеристик имеет структура порового пространства. Необходимо стремиться к мелкой «безопасной» пористости размером менее 0,1 мкм, равномерному распределению ее в материале, а также обеспечивать высокую прочность стенок пор и капилляров, достигаемую в процессе спекания.

4. Структура керамического черепка складывается кристалло- и стеклофазами, формирующимися в процессе обжига. Для достижения долговечности морозостойкой керамики обязательным условием является формирование муллитовой кристаллической фазы, имеющей высокую прочность при растяжении и армирующий игольчатый габитус.

Кристаллофаза будет сдерживать напряжение расширяющейся замерзающей воды в порах и капиллярах.

5. Для регулирования способности шихты к спеканию целесообразно использовать добавки флюсующего действия, управление структурообразованием достигается использованием добавок-минерализаторов.

6. Для регулирования поровой структуры целесообразно применение выгорающих добавок, создающих равномерную пористость заданных размеров.

7. В сложившейся ситуации истощения природных ресурсов и накопления большого количества отходов промышленности, пригодных для использования в технологии стеновой керамики, их использование становится актуальной задачей.

## ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

### Цель работы:

Разработка способов повышения характеристик, в т.ч. морозостойкости эффективной стеновой керамики путем управления процессами структурообразования в керамическом черепке.

### Задачи работы:

1. Изучить минералогический и химический состав глин Челябинской области и дать комплексную оценку изученным глинам для их применения в стеновой строительной керамике.

2. Изучить влияние углесодержащей добавки на формирование пористой структуры керамического черепка.

3. Выявить зависимость между формирующейся поровой структурой керамического черепка и технологическими свойствами, в т.ч. морозостойкостью стеновой керамики, выбрать оптимальное количество углесодержащей добавки.

4. Исследовать совместное влияние температуры обжига и солесодержащей добавки-минерализатора на фазо- и структурообразование керамического черепка.

5. Выявить зависимость между формирующимся составом и структурой керамического черепка, и технологическими свойствами стеновой керамики, выбрать оптимальное количество добавки-минерализатора и температуру обжига.

6. Рассчитать экономический эффект от рекомендуемых способов улучшения качества стеновой керамики.

7. Оценить экологическую безопасность применения разработанных способов.

## 2 МАТЕРИАЛЫ

### 2.1 Исходные материалы

#### 2.1.1 Глина

Сырьевая база Челябинской области очень разнообразна. По количеству и разнообразию глинистого сырья Урал занимает ведущее место в Российской Федерации. На его территории представлен практически весь спектр глин, которые можно применять в керамической промышленности. Запасы сырья в Челябинской области по данным федерального агентства по недропользованию приведены в таблице 1 [16, 17].

Таблица 1 – Запасы месторождений глинистого сырья в Челябинской области на 2018 г

Тип месторождения	Название месторождения	Полезное ископаемое	Объем запасов, тыс.м3
Кирпично-черепичные глины (грубая керамика)	<b>1. Распределенный фонд</b>		
	<b>1.1. Разрабатываемые</b>		
	Северо-Круглянское	глина (элювий порфиритов)	7684
	Мельничный тупик	Суглинки, глины	583
	Восточно-Батуриновское	Глины	2487
	Миасское-III (Широкий лог)	Глины, суглинки	229
	Миасское-II	Глины	2406
	Казанцевское	Глины	1044
	Ужовское	Глина бурая	580
		Элювий глинистый	343
	Кундравинское	Глины	2918
	Мальшевское	Глины	14232
	Кирпичное	Глины	45
	Куяшское-II	Глины	674
	Южно-Сычевское	Глины	624
	Северо-Томинское-2	Глины	8113
	Березовское	Глины	3914
	<b>1.2. Подготавливаемые к освоению</b>		
	Коркинское	глина (элювий порфиритов)	7410
	Михайловское	Глины	8045
Клубничное	Глины	1564	



Продолжение таблицы 1

Тип месторождения	Название месторождения	Полезное ископаемое	Объем запасов, тыс.м3
	Кожановское- 2	Глины	6828
	<b>2. Нераспределенный фонд</b>		
	Сабелевское	Глины	722
	Старый Аэродром	Глины	10956
	Чернореченское	Глины	2031
	Южно-Аргаяшское	Глина элювиальная	11686
		Глина бурая	1349
		Элювий порфиристов	20444
	Пустозеровское	Глины	599
	Глубокое	Глины	3173
	Пекинское	Глины	4123
	Супряжское	Глины	8635
	Троицкое (участок Пятилетка)	Глины	430
	Кочкарское	Глины	186
	Каслинское	Глины	158
	Брединское	Глины	1575
	Устинское	Глины	2003
	Еманжелинское (участок №2)	Глины	4267
	Кьштымское	Глины	2152
	Нязепетровское-1	Глины	4334
	Лебедевское	Глины	10298
	Воронцовское	Глины	2224
	Багаряжское	Глины	935
	Козлинское	Глины	252
	Каракульское	Глины	1653
	Чудиновское	Глины	957
	Нагайбакское	Глины	482
	Кизильское	Глины	304
	Мирнинское	Глины	2817
	Уйское	Глины	942
	Айлинское	Глины	434
	Шахтное поле-16	Глины	1296
	Редутовское	Глина бурая	523
		Глина пестроцветная	577
	Пластовское	Глины	1803
	Нижнесаткинское	Глины	992
	Каменское	Глины	582
	Северо-Медведевское	Глины	41
	Есаульское	Суглинки, глины	420
	Шиманское (участок № 1)	Суглинки, глины	431
	Круглянское	Глины	5985
	Тимофеевское	Глины	1831
	Куяшское	Глины	1678
Огнеупорные глины	Берлинское	Глины	416824
	Нехаевское	Глины	1458

## Окончание таблицы 1

Тип месторождения	Название месторождения	Полезное ископаемое	Объем запасов, тыс.м3
	Нижне-Увельское	Глины	950
	Западно-Упрунское	Глины	732
	Первый участок	Глины	2522

Из всего разнообразия были выбраны 8 месторождений, которые в настоящий момент находятся в активной промышленной разработке и применяются для производства стеновой керамики. Образцы глинистого сырья из этих месторождений более подробно рассмотрены на предмет минерального состава и основных керамо-технологических свойств.

В таблице 2 представлены отобранные месторождения с указанием основных глинообразующих минералов.

Таблица 2 – Выборка месторождений глин с указанием основных глинообразующих минералов

№	Исследуемое месторождение	Основные глинистые минералы
1	Глина Березовского месторождения	Каолинит, диккит
2	Глина месторождения Ключи	Каолинит, диккит
3	Глина Северо-Круглянского месторождения	Каолинит, монтмориллонит
4	Глина Нижне-Увельского месторождения	Каолинит
5	Каолин-сырец Полетаевского месторождения	Каолинит, мусковит
6	Глина Северо-Томинского месторождения	Монтмориллонит
7	Глина Южно-Сычевского месторождения	Монтмориллонит, иллит
8	Глина Берлинского месторождения	Каолинит

Минеральный состав образцов глин был определен комплексными испытаниями на основе ГОСТ 21216 – 2014 [48] при помощи рентгеновского и термографического анализов. Из исследования видно, что минеральный состав представленных образцов глин содержит все основные глинообразующие минералы, но прослеживается преобладающее присутствие каолинита и монтмориллонита. Имеются как мономинеральные, так и полиминеральные глины.

Одним из главных свойств глин является их пластичность, которая определяет не только технологию переработки глин, но и основные свойства

готовых изделий. Результаты испытаний глинистого сырья в естественном и обожженном виде приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Пластичность глин

Наименование пробы из месторождений	Предел пластичности	Относительная влажность, %	Число пластичности	Группа по пластичности ГОСТ 21216-2014
Берлинское	Верхний	57,70	23,3	Среднепластичная
	Нижний	34,40		
Нижне-Увельское	Верхний	38,80	18,0	Среднепластичная
	Нижний	20,80		
Березовское	Верхний	35,1	17,2	Среднепластичная
	Нижний	17,9		
Южно-Сычевское	Верхний	32,10	15,0	Среднепластичная
	Нижний	16,80		
Северо-Томинское	Верхний	41,90	14,9	Умереннопластичная
	Нижний	27,00		
Полетаевский каолин-сырец	Верхний	44,00	10,6	Умереннопластичная
	Нижний	33,40		
Ключи	Верхний	37,9	10,6	Умереннопластичная
	Нижний	27,3		
Северо-Круглянское	Верхний	35,30	2,7	Непластичная
	Нижний	32,60		

Как видно из полученных результатов, глины Челябинской области имеют очень разнообразные характеристики пластичности, обусловленные их минеральным и гранулометрическим составом. Наиболее пластичными являются высокодисперсные каолиновые глины с малым количеством примесей, наименее пластичными низкодисперсные запесоченные монтмориллонитовые глины. Из-за этого обстоятельства исследованные глины не являются взаимозаменяемыми и в каждом случае требуют индивидуального подхода к технологии их переработки.

Изучен состав тонкодисперсных фракций. Методика исследования основывалась на определении содержания частиц глины по размеру в зависимости от времени их оседания в жидкой среде и последующем взвешивании полученных фракций [48]. В таблице 4 представлен фракционный состав исследуемых глин с классификацией по ГОСТ 9169 – 75 [49] и типу суглинка по тройной диаграмме В.В. Охотина.

Таблица 4 – Количество тонкодисперсных фракций

Наименование месторождения глины	Фракция, %			Классификация по ГОСТ 9169-75	Тип суглинка или глины по тройной диаграмме В.В.Охотина
	Песок ( $\geq 0,06$ мм)	Пыль (0,05-0,005 мм)	Глинистые ( $\leq 0,005$ мм)		
Берлинское	0,12	5,45	94,43	Высокодисперсная	Глина пластичная
Березовское	6,35	28,86	64,79	Среднедисперсная	Глина пластичная
Нижне-Увельское	4,86	32,06	63,08	Среднедисперсная	Глина пластичная
Южно-Сычевское	28,9	21,33	49,78	Низкодисперсная	Глина пластичная
Северо-Томинское	35,9	34,65	29,45	Низкодисперсная	Тяжелый суглинок
Полетаевский каолин-сырец	35,92	36,34	27,72	Низкодисперсная	Тяжелый суглинок
Северо-Круглянское	47,65	31,45	20,9	Грубодисперсная	Тяжелый суглинок
Ключи	56,22	25,93	17,86	Грубодисперсная	Тяжелый суглинок

В таблицах 5 и 6 показаны свойства обожженной керамики из образцов глин и чувствительность глин к сушке. Испытания проводились также согласно действующим стандартам на испытания [48]

Таблица 5 – Усадки и водопоглощение

Наименование проб из месторождений	Усадка, %			Водопоглощение, %
	Воздушная	Огневая при температуре, °С	Общая	
Берлинское	9,8	11,8 (1100)	21,6	0,1
Березовское	9,6	3,4 (1100)	13,0	8,2
Нижне-Увельское	8,3	3,9 (1100)	12,2	9,5
Южно-Сычевское	8,7	0,8 (1000)	9,5	12,9
Ключи	4,1	2,3 (1100)	6,4	15,5
Полетаевское каолин-сырец	5,0	3,0 (1100)	8,1	18,1
Северо-Томинское	6,9	1,9 (1000)	8,8	20,0
Северо-Круглянское	3,6	0,4 (1000)	4,0	25,3

Таблица 6 – Плотность, прочность, чувствительность к сушке

Наименование пробы из месторождений	Плотность черепка, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Чувствительность к сушке по Чижскому, сек
Берлинское	2058,0	27,0	>180 (малочувствительная)
Березовское	1941,0	30,0	>180 (малочувствительная)
Нижне-Увельское	1939,0	25,0	>180 (малочувствительная)
Южно-Сычевское	1824,0	11,0	119 (среднечувствительная)
Ключи	1700,0	12,0	>180 (малочувствительная)
Полетаевский каолин-сырец	1624,0	13,0	>180 (малочувствительная)
Северо-Томинское	1667,0	10,0	>180 (малочувствительная)
Северо-Круглянское	1475,0	5,0	>180 (малочувствительная)

Результаты испытания фракционного состава указывают на зависимость пластичности от гранулометрического состава глин. Чем выше содержание тонкодисперсных глинистых частиц, тем пластичнее глина. Также, с повышением содержания тонкодисперсных фракций относительно грубодисперсных увеличиваются усадки глин, прочность и плотность керамического черепка, снижается его водопоглощение. И наоборот, чем больше в глине крупных частиц, таких как песок, тем менее она пластична.

Таким образом, знание о гранулометрическом составе глин дает возможность спрогнозировать технологические свойства глины и свойства готового продукта в виде керамики и, тем самым, выбрать область применения глины и способ производства.

В таблице 5 приведены параметры воздушной и огневой усадок, а также показатели водопоглощения исследуемых глин. В оценке данных свойств в соотношении друг друга выделена обратно пропорциональная зависимость. При низкой усадке изделий наблюдается высокое водопоглощение материала. Высокая усадка наблюдается у высокодисперсных, пластичных каолиновых глин, при высушивании которых исчезает водная прослойка между частицами высокой дисперсности

и происходит их сближение. Что образует плотную структуру и обеспечивает низкое водопоглощение.

Показатели воздушной и огневой усадки не имеют связи друг с другом, т.к. они являются следствием разных физико-химических процессов. Воздушная усадка происходит из-за удаления химически не связанной воды, а огневая, в основном, является следствием образования расплава.

Данные, представленные в таблице 4, подтверждают влияние дисперсности глин на формирование структуры, наиболее плотные образцы получены на мелкодисперсных каолиновых глинах. Высокую плотность, обусловленную высокой дисперсностью и пластичностью исходного сырья, доказывают большое количество зон контакта в системе, в результате чего получают высокие показатели прочности. Это характерно для каолиновых глин, в то время как монтмориллонитовые глины очень восприимчивы к свободной воде в системе, и для создания плотной и однородной структуры необходим тщательный контроль водопотребности.

Комплексное определение минералогического состава включало рентгено-фазовый и термический анализ глин.

С помощью рентгено-фазового анализа определяли качественный минералогический состав. На рисунке 1 для примера представлена рентгенограмма глины Берлинского месторождения. Остальные РФА приведены в приложении А.

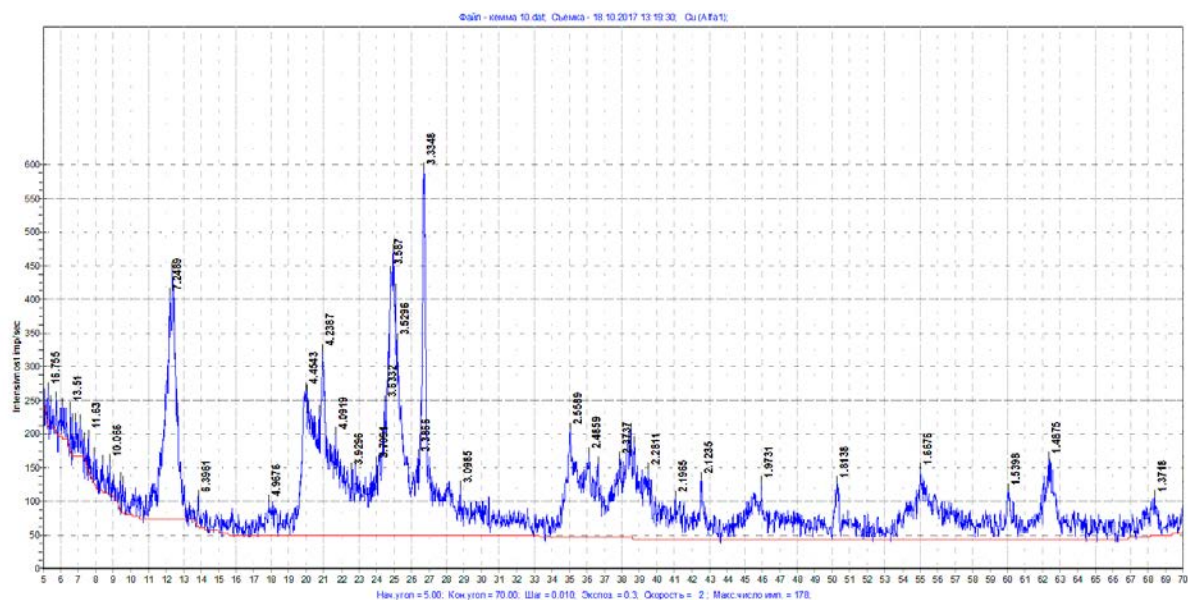


Рисунок 1 – Рентгенограмма глины Берлинского месторождения

На приведенной рентгенограмме отмечены отражения основного глинистого минерала: каолинита (с  $d/n$  7,25, 4,45, 4,09, 3,57, 2,56, 2,48, 2,37, 1,99, 1,66, 1,54, 1,48 Å). В качестве примесей в пробе содержатся кварц (с  $d/n$  4,24, 3,34, 2,28, 2,12, 1,97, 1,81, 1,66, 1,54, 1,37 Å) [37].

Результаты рентгено-фазового анализа глин, выбранных во время проведения эксперимента, представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Глинистые минералы в пробах глин

Месторождение пробы глинистого сырья	Название обнаруженной фазы в глине				
	Каолинит	Мусковит	Диккит	Монтмориллонит	Иллит
Полетаевское (каолин-сырец)	+	+	–	–	–
Берлинское	+	–	–	–	–
Ключи	+	+	+	–	–
Нижне-Увельская	+	–	–	–	–
Северо-Томинская	–	–	–	+	–
Северо-Круглянская	+	–	–	+	–
Березовское	+	–	+	–	–
Южно-Сычевская	–	–	–	+	+

С помощью термического анализа подтверждали наличие соответствующих глинистых минералов и определяли их количество при помощи стехиометрических уравнений. На рисунке 2 для примера представлена дериватограмма исходного глинистого сырья. Остальные ДТА приведены в приложении Б.

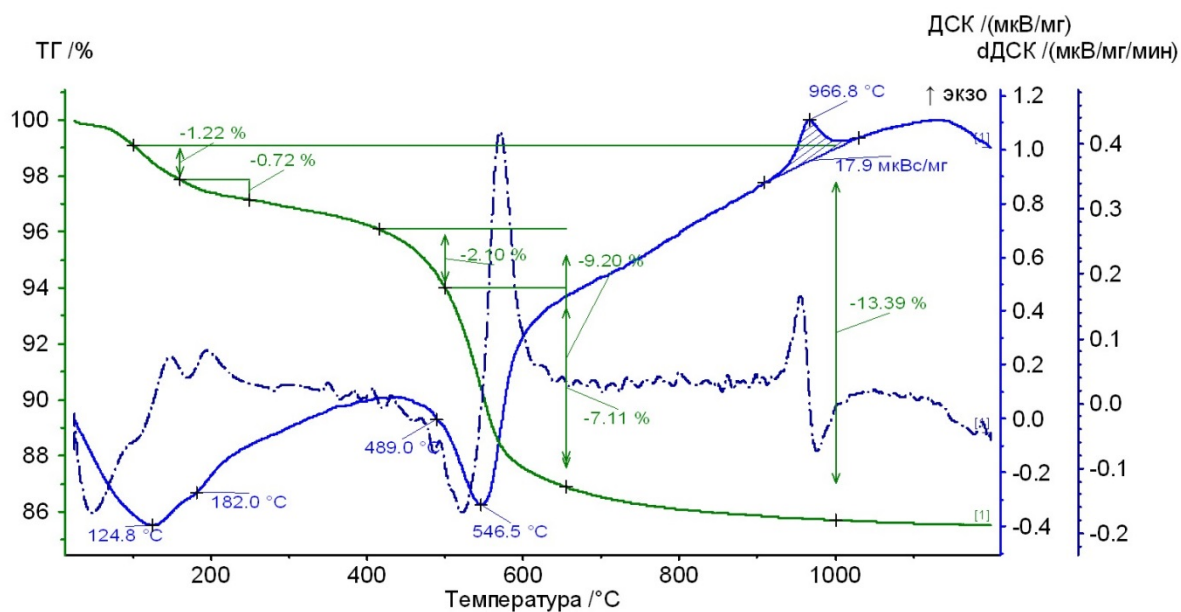
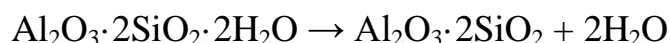


Рисунок 2 – Дериватограмма глины Берлинского месторождения

Потери при прокаливании, характеризующие общее количество связанной воды и газообразной фазы составляют 13,39 %. На кривой ТГ наблюдается эндоэффект при температуре 546,6 °С на интервале от 420 до 650 °С, то есть происходит ступенчатая дегидратация каолинита или удаление конституционной воды с разрушением кристаллической решетки [37]. После окончания дегидратации проходит кристаллизация аморфного кремнезема в интервале температур от 950 до 1050 °С. При 967 °С наблюдается экзотермический эффект, этот пик соответствует образованию муллита  $Al_8[(O,OH,F)(Si,Al)O_4]_4$ .

Энергию, выделившуюся при кристаллизации можно найти как площадь пика на графике кривой ДСК, значение равно 17,9 мкВ/мг (рисунок 2).

Количество каолинита в данной пробе рассчитано по следующему стехиометрическому уравнению:



Т.е. при потере каолинитом воды в количестве 9,7 %, его содержание составит  $m_{\text{каолинита}} = 266 \text{ г/моль} \cdot 9,2 \% / 36 \text{ г/моль} = 68 \%$ .

Как видно из полученных результатов, глины Челябинской области имеют очень разнообразный минералогический состав, зачастую



полиминеральный, сложенный различным сочетанием минералов. Из-за этого обстоятельства исследованные глины не являются взаимозаменяемыми и в каждом случае требуют индивидуального подхода к технологии их переработки.

В таблице 8 указано количественное содержание каолинита в пробах и температура экзоэффекта, соответствующего образованию муллита, полученные на основе анализа данных дериватографии.

Таблица 8 – Количественное содержание каолинита в глинах

№ п/п	Месторождение глин	Содержание каолинита, %	Температура экзоэффекта, соответствующего образованию муллита, °С
1	Каолин-сырец Полетаевского месторождения	71,67	1007
2	Глина Берлинского месторождения (Бр-3)	67,98	967
3	Глинистое сырье месторождения Ключи	48,40	1002
4	Глина Нижне-Увельского месторождения (НУК улучшенная)	47,36	981
5	Глина Северо-Томинского месторождения	45,29	934
6	Глина Северо-Круглянского месторождения	39,83	911
7	Глина Березовского месторождения (БС-3)	39,09	974
8	Глина Южно-Сычевского месторождения	0,00	не выражен

Как видно из таблицы 8 результаты дериватографии подтверждают данные рентгено-фазового анализа в отношении разнообразия минералогического состава исследованных глин. Установлено, что на долю минерала каолинита может приходиться от нуля (глины монтмориллонитовой группы) до 72 % (глины каолинитовой группы) с промежуточными значениями во всех возможных сочетаниях. Температура экзоэффекта образования муллита также указывает на необходимость индивидуального подхода к технологии, в частности к обжигу, т.к. разница между изученными эффектами достигает 100 °С. При этом корреляции между видом основного глинистого минерала, слагающего пробу, и температурой формирования муллита не выявлено, что обусловлено значительным влиянием на этот параметр не только вида минерала, но и его структуры, а также вида примесей.

Определение химического состава (содержание основных оксидов и потерь при прокаливании) проводили на атомно-эмиссионном спектрометре (таблица 9).

Таблица 9 – Химический состав глин

Наименование пробы из месторождений	Химический состав, %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ППП
Полетаевский каолин-сырец	46,73	35,04	1,40	0,71	0,01	0,01	0,39	0,54	2,35	0,08	12,74
Берлинское	49,24	30,56	3,42	1,10	0,04	0,01	0,48	0,72	0,77	0,21	13,45
Ключи	51,86	29,29	2,35	0,40	0,00	0,01	0,85	0,71	3,09	1,54	9,90
Нижне- Увельское	63,34	21,97	2,17	1,41	0,03	0,01	0,13	0,48	0,67	0,18	9,61
Северо- Томинское	45,97	20,96	14,7 1	0,85	0,01	0,07	1,32	1,83	0,49	0,76	13,03
Северо- Круглянское	49,71	22,16	9,50	0,51	0,01	0,09	0,94	1,93	1,28	2,64	11,23
Березовское	61,96	21,94	4,15	1,39	0,03	0,01	0,24	0,62	0,67	0,14	8,85
Южно- Сычевское	52,33	15,91	8,53	0,87	0,03	0,11	2,89	2,90	2,06	1,65	12,72

По данным, представленным в таблице 9, можно утверждать о значительном разнообразии сырья по наличию примесных оксидов. Кроме того, при анализе таблиц 8 и 9 отмечена общая тенденция к понижению температуры образования муллита при увеличении суммарного содержания примесных оксидов кальция, магния калия и натрия. Однако, эта связь не является однозначной из-за влияния факторов вида и структуры основных глинистых минералов.

Таким образом, глины Челябинской области крайне разнообразны по свойствам и составу. Причем определяющими факторами в формировании их свойств является вид основного глинистого минерала.

Минеральный состав исходного сырья, а также его дисперсность определяет технологические характеристики и свойства конечного продукта.

А именно:

- с увеличением дисперсности исходного глинистого сырья повышается пластичность глины;
- с увеличением дисперсности глины возрастает усадка в процессе получения керамики, увеличивается прочность, плотность готового изделия, снижается водопоглощение.

Минеральный и фракционный состав определяет показатели усадки. Высокое содержание мелкодисперсных частиц определяет высокую усадку и, соответственно, низкое водопоглощение, также гарантирует образование плотной и правильной структуры керамического черепка.

Разнообразие свойств и состава глин Челябинской области обуславливает два принципиально разных подхода к технологии производства стеновой керамики. Первый связан с созданием индивидуальной технологии под каждый вид глин, что ставит производителя в зависимость от определенного сырья. И второй, основанный на разработке системы управления свойствами глин с помощью технологических и химических методов, что дает определенную свободу в применении сырья различных месторождений. Второй способ может быть осуществим благодаря использованию различных добавок в керамическую шихту.

Для проведения экспериментов по влиянию добавок-интенсификаторов на структуру и свойства керамического черепка (п.3.2) была выбрана глина Берлинского месторождения, так она является мономинеральной и содержит значительное количество каолинита (67,98 %). Для эксперимента по влиянию выгорающей добавки на структуру и свойства керамического черепка (п.3.1) была выбрана глина Нижне-Увельская марки НУК, Березовского месторождения, Северо-Круглянская, в связи с практической целесообразностью – эти глины являются основным сырьем завода стеновой керамики «КЕММА», заинтересованного в повышении качества своей продукции.

#### 2.1.2 Добавка шламов карналлитовых хлораторов (ШКХ)

Химический состав ШКХ (таблица 10) представлен в основном оксидом магния, кроме этого из значимых составляющих присутствуют оксиды калия и натрия, остальные примеси содержатся в незначительных количествах. В фазовый состав ШКХ оксид магния входит в виде двух основных минералов: периклаза и карналлита. При этом в технических

условиях на этот продукт требований к вяжущим и физико-механическим свойствам материала не предъявляется.

Таблица 10 – Химический состав ШКХ

Название	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	CaO, %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	K <sub>2</sub> O, %	MgO, %	MnO, %	Na <sub>2</sub> O, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %	TiO <sub>2</sub> , %	Сумма, %
ШКХ	0,00	0,22	0,00	0,19	9,79	85,8	0,00	3,70	0,00	0,20	0,09	100,00

Таблица 11 – Состав и свойства шлама карналлитовых хлораторов (ОАО «Соликамский магниевый завод», г. Соликамск)

Показатель	Значение
Содержание оксида магния (MgO), %	42-46
Содержание хлорида магния (MgCl <sub>2</sub> ), %	23-28
Насыпная плотность порошка, кг/м <sup>3</sup>	1150-1180

На рисунке 3 представлена дериватограмма добавки шлама карналлитовых хлораторов (ШКХ).

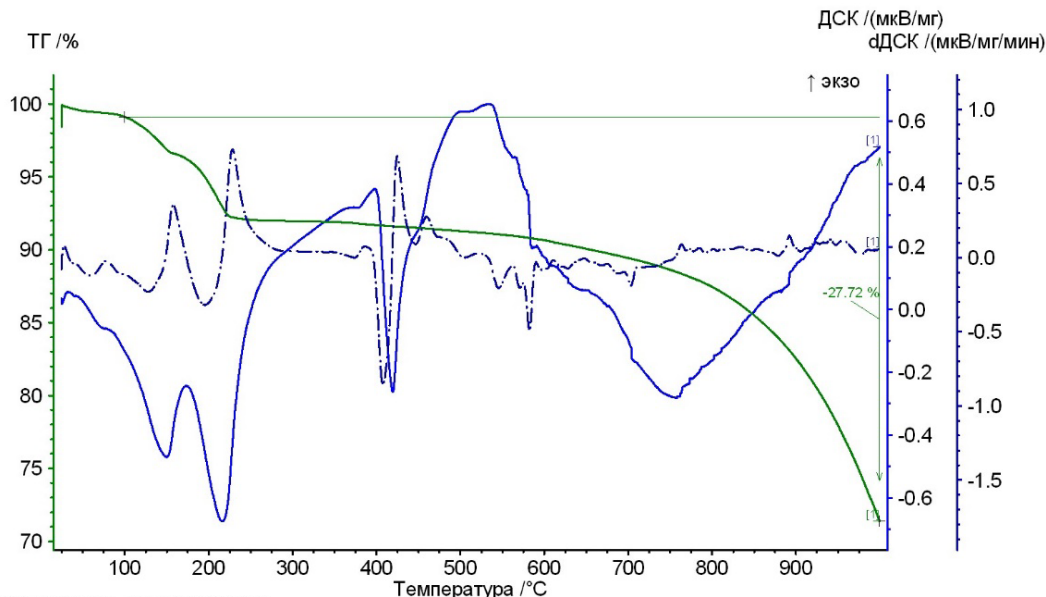


Рисунок 3 – Дериватограмма добавки ШКХ

На кривой ТГ наблюдается эндоэффект при температуре 218 °С на интервале температур от 120 до 220 °С, то есть происходит потеря воды, обезвоживание карналлита. После окончания дегидратации происходит удаление хлора при температурах 700 °С и выше.

### 2.1.3 Уголь

В работе в качестве добавки, способствующей кристаллизации муллита, использовали отходы угольной промышленности (Кузбасс).

Каменноугольная пыль улучшает физико-механические показатели строительной керамики. Применяли каменноугольную пыль, измельченную по ТУ 1916 – 109 – 71 – 2000 [50], с размером частиц 0,5 – 3 мм. Благодаря тому, что материал имеет невысокую твердость (2 по шкале Мооса), при формировании глиняного теста она дополнительно измельчается в технологическом оборудовании. [4]

### 2.1.4 Вода

Характеристики воды соответствуют ГОСТ 23732 – 2011 «Вода для бетонов и строительных растворов» (таблица 12). [51]

Таблица 12 – Содержание в воде растворимых солей, сульфатов, хлоридов и взвешенных частиц

Назначение воды	Максимально допустимое содержание, мг/л			
	Растворимых солей	Ионов $SO_4^{2-}$	Ионов $Cl^-$	Взвешенных частиц
Вода для затворения бетонной смеси при изготовлении бетонных неармированных конструкций, к которым не предъявляются требования по ограничению образования высолов, бетона бетонных и железобетонных конструкций подводной и внутренней зон массивных сооружений, а также строительных растворов для неармированной каменной кладки	10000	2700	4500	300

Общее содержание в воде ионов натрия  $Na^+$  и калия  $K^+$  в составе растворимых солей не должно превышать 1500 мг/л.

Водородный показатель воды pH должен быть не менее 4 и не более 12,5.

Окраска воды должна находиться в пределах от бесцветной до желтоватой с цветностью не выше 70 по ГОСТ 3351 – 74 [52]. Если к бетону предъявляются требования технической эстетики, цветность воды не должна превышать 30. Допускается в отдельных случаях использование воды с цветностью более 70. При этом пригодность воды должна быть установлена испытанием по определению физико-технических свойств бетонной смеси и бетона.

### 3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 3.1 Физико-механические методы испытаний

Перечень физико-механических испытаний глин, проводимых по ГОСТ 21216 – 2014 [48], представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Физико-механические методы испытаний глин

Свойство	Нормативный документ
Содержание тонкодисперсных фракций	ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний»
Пластичность методом балансирного конуса	
Минеральный состава	
Потери массы при прокаливании	
Влажность	
Формовочная влажность	
Воздушная усадка	
Спекаемость глин	

Перечень физико-механических испытаний керамических изделий представлен в таблице 14.

Таблица 14 – Физико-механические методы испытаний керамических изделий

Свойство	Нормативный документ
Средняя плотность	ГОСТ 7025-91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости» [53]
Истинная плотность	
Водопоглощение	
Морозостойкость	
Прочность на сжатие	ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе» [54]
Прочность на изгиб	

#### 3.2 Физико-химические методы исследований

##### 3.2.1 Дериватографический (термический) анализ (ДТА)

Дериватографический анализ основан на одновременном измерении массы и энтальпии анализируемого материала в процессе нагревания. В ходе дериватографического анализа для одной единственной пробы одновременно записываются четыре кривых: ДТА, ТГ, ДТГ и Т (разности температур



исследуемого образца и эталона, который не претерпевает превращений, от времени  $t$  (кривая ДТА), изменения массы  $m$  от температуры (термогравиметрическая кривая), скорости изменения массы, т.е. производной  $dm/dt$ , от температуры (дифференциальная термогравиметрическая кривая) и температуры от времени (скорость нагрева  $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$ ). Кривая  $T$  – вспомогательная; проецируя на нее соответствующие точки основных кривых, можно найти температуры фазовых превращений и химических реакций анализируемого материала.

Аппарат для съемки дериватограмм – дериватограф Neztch STA409 Luxx включает в себя инфракрасную отражательную печь, которая обеспечивает быстрый подъем температуры; терморегулятор, с помощью которого задается скорость нагрева; высокочувствительные весы, которые фиксируют относительное изменение массы вплоть до величины  $10^{-7}$ ; держатели образцов (тигли и блоки), в которые помещают анализируемый материал и эталон; термопары, с помощью которых измеряется температура образца и разность температур образца и эталона. Дериватограф снабжен пишущим цифровым механизмом для непрерывной записи кривых нагревания. Цифровая регистрация с машинной обработкой результатов избавляет экспериментатора от рутинной работы и облегчает расшифровку дериватограмм.

Параметры съемки: интервал температур от  $20$  до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , скорость съемки  $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$ , тигли – корундовые, атмосфера – азот.

Для комплексного изучения образцов применили дериватографическое исследование, позволяющее определить фазовый состав и процессы, происходящие при обжиге. В качестве справочных данных использован справочник Горшков В.С., Тимашев В.В. [37]

### 3 2.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ (РФА) – это метод количественного и качественного определения фазового состава кристаллических образцов, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей.

Фазовым анализом называется установление наличия фаз в исследуемом образце, их идентификация (качественный анализ) и определение относительного содержания фаз (количественный анализ). Каждое кристаллическое вещество характеризуется атомным составом, кристаллической решеткой и расположением атомов в элементарной ячейке и поэтому дает специфическую рентгеновскую дифракционную картину, индивидуальную для каждого вещества. Таким образом, получаемая в эксперименте рентгеновская дифракционная картина многофазного поликристаллического образца есть сумма рентгенограмм всех фаз, находящихся в образце. Дифракционной характеристикой вещества служит спектр значений межплоскостных расстояний  $d$  и относительных интенсивностей ( $I$ ) отражений от этих плоскостей, полученной на монохроматическом излучении, а также угол рассеивания рентгеновского излучения.

Фазовый рентгеноструктурный анализ основан на том, что каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на рентгенограмме своя система линий. Поэтому в общем случае при съемке вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается рентгенограмма, на которой присутствуют линии всех фаз, входящих в состав образца. Проводя расчет и индицирование линии рентгенограммы, можно получить точные данные о качественном составе исследуемого вещества. Применяв специальные методы фазового анализа можно определить не только качественный, но и количественный фазовый состав. Интенсивность линий различных фаз на рентгенограмме зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением содержания фазы в смеси интенсивность принадлежащих ей

линий возрастает. Однако надежное определение наличия той или иной фазы в смеси возможно лишь при некоторых минимальных ее количествах. Уменьшение количества какой-то фазы может привести к практически полному исчезновению ее линий на рентгенограмме.

Применение рентгеновского излучения кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между атомами в решётке кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решёткой. Сущность рентгеновских методов анализа заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

Рентгеновский спектр – это распределение интенсивности рентгеновского излучения, прошедшего через образец по длинам волн. Как правило, рентгеновский спектр содержит небольшое число «скачков» поглощения.

Одним из методов рентгеновского спектроскопического анализа является рентгеновская дифрактометрия.

Основными узлами любого рентгеновского спектрометра являются источник возбуждения спектра, входная щель (коллиматор), устройство ввода образца, выходная щель и обобщённая система анализа. Для диспергирования рентгеновских лучей используют кристалл – анализатор, в основе работы которого лежит явление дифракции рентгеновских лучей (рисунок 4), описываемое законом Вульфа – Брегга:

$$2d \sin\Theta = m \lambda, \quad (1)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние (постоянная решётки);  $\Theta$  – угол между лучом и отражающей плоскостью;  $m$  – порядок отражения (целое положительное число);  $\lambda$  – длина волны излучения.

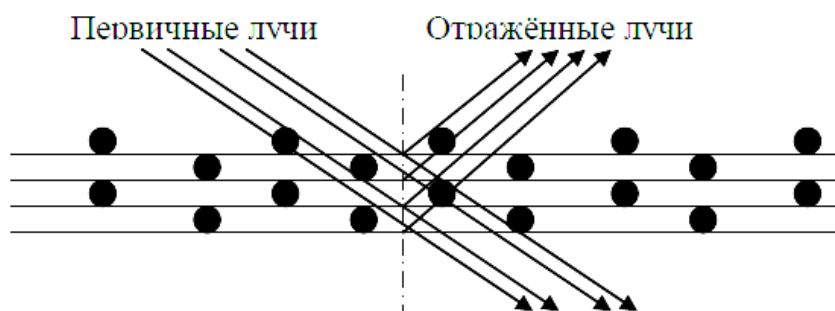


Рисунок 4 – Дифракция рентгеновских лучей

Для проведения измерений использовали рентгеновский аппарат ДРОН-3,0, имеющего медную трубку Cu (Alfa1). В процессе рентгеновской съемки изменялись углы в интервале от 5 до 70 °С с шагом 0,01.

Обработка дифрактограммы производится программой DIFWIN1, качественный анализ и работа с базой порошковых данных Search – Match. Для расшифровки рентгенограмм использовали картотеку ASTM.

Относительное количество рентгено-аморфной и кристаллической фаз в образцах определяли путем соотнесения площадей гало и пиков кристаллических соединений соответственно по рабочей методике на основе Британского стандарта BS 6699:1992. Полученные значения использовали как сравнительную (не абсолютную) характеристику для определения различий между полученными структурами керамических черепков. [6]

### 3.2.3 Электронная микроскопия

Электронный микроскоп (ЭМ) – прибор, позволяющий получать изображение объектов с максимальным увеличением до  $10^6$  раз, благодаря использованию пучка электронов с энергиями 200 эВ – 400 кэВ и более.

Принцип действия микроскопа основан на взаимодействии электронного пучка с исследуемым веществом. Электронный луч сканирует поверхность образца и образует при этом обратнорассеянные электроны, которые, в свою очередь, несут информацию о топографии поверхности, а также физических и химических свойствах образца. Обратнорассеянные электроны летят с различных направлений и детектируются

полупроводниковыми элементами, расположенными симметрично относительно оптической оси. В процессе сканирования количественные изменения детектируемых электронов преобразуются в электрические сигналы. Два сигнала от детекторных элементов усиливаются предусилителем и поступают в операционный усилитель. Операционный усилитель дополнительно усиливает эти сигналы и одновременно производит их сложение и вычитание. Суммарный сигнал используется в качестве видеосигнала для формирования композиционного изображения, а разностный сигнал служит видеосигналом для формирования топографического изображения. Детектирование обратнорассеянных электронов, несущих информацию о неоднородности поверхности образца и распределении на ней составных элементов, позволяет наблюдать изображение поверхности образца.

Проводили эксперимент с помощью растрового электронного прибора JSM-6610 (рисунок 5)



Рисунок 5 – растрового электронного прибора JSM-6610

Все операции по управлению микроскопом выполняются с помощью мышки и дополнительного выносного пульта. Возможна работа на очень малых увеличениях, электронная пушка полностью автоматизирована. При изменении ускоряющего напряжения не требуется каких-либо дополнительных настроек. Благодаря уникальной конденсорной линзе с переменным фокусным расстоянием, разработанной фирмой JEOL, фокусировка и положение поля зрения даже на очень больших увеличениях поддерживаются неизменным.

Низковакуумная модель РЭМ JSM-6610LV имеет, в дополнение к обычному, высоковакуумному, низковакуумный режим работы. В таком режиме можно изучать непроводящие образцы безо всякого препарирования, а затем проанализировать их с помощью энергодисперсионного спектрометра.

Эвцентрический столик образца не меняет поле зрения (точку интереса) и фокусировку при вращении и наклоне образца. Столик предназначен для наблюдения особенностей строения поверхности образцов, в том числе, под разными углами. Можно наблюдать третье измерение – глубину образца и строить трехмерные изображения, путём получения серий стереоизображений. Качество стереоизображений напрямую зависит от того, насколько точно сохраняется исходное положение образца при его вращении и наклоне.

### 3.2.4 Порометрия

Метод ртутной порометрии является одним из методов исследования пористой структуры твердого тела. Он отличается большой универсальностью, т.к. позволяет получать сведения о пористой структуре в широком интервале размеров пор, а его расчетные уравнения отличаются простотой

Метод ртутной порометрии основан на том, что жидкость, не смачивающая твердое тело, проникает в его поры лишь при воздействии внешнего давления.

Поведение жидкости в пористых материалах зависит от ее взаимодействия с твердым телом, т.е. от действия поверхностных сил. Это взаимодействие характеризуется краевым углом (контактным углом смачивания)  $\theta$ . Если  $\theta < 90^\circ$  – жидкость по отношению к данному твердому телу называется смачивающей, если  $\theta > 90^\circ$  – несмачивающей (рисунок 6). Мениск смачивающей жидкости в капиллярах имеет вогнутую форму, жидкость под мениском находится под отрицательным давлением, величина которого выражается высотой ее подъема в капилляре (рисунок 6, а). Мениск несмачивающей жидкости, наоборот, имеет выпуклую форму, жидкость под ним находится под положительным давлением, мерой которого является опускание жидкости в капилляре (рисунок 6, б).

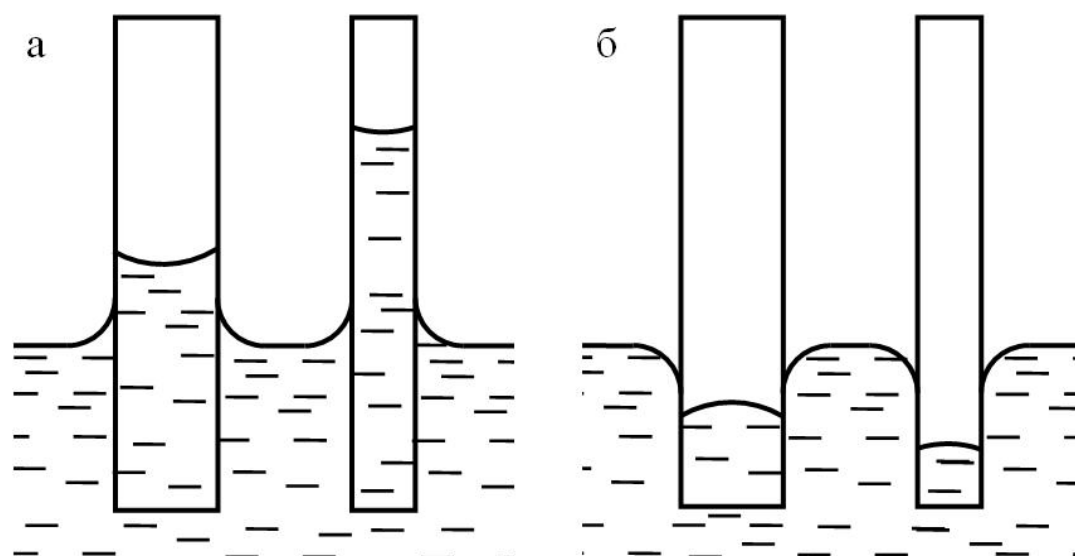


Рисунок 6 – Профили менисков смачивающей ( а) и несмачивающей (б) жидкостей в цилиндрических и щелевидных порах разного размера

Чтобы ртуть вошла в цилиндрический капилляр или щелевидную пору и ее уровень сравнялся с уровнем плоской поверхности жидкости, необходимо приложить некоторое давление. Зависимость давления, необходимого для введения несмачивающей жидкости в капилляр, от его радиуса или от полуширины щели, от природы жидкости (через величину

поверхностного натяжения жидкости  $\sigma$ ) и природы твердого тела (через величину краевого угла  $\theta$ ) выражается следующими формулами:

$$r_p = -\frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P}; b/2 = -\frac{\sigma \cos \theta}{\Delta P}, \quad (2)$$

где  $r_p$  – радиус цилиндрической поры,  $b/2$  – полуширина щелевидной поры,  $P$  – разность давлений в газовой и жидкой фазах, разделенных искривленным мениском.

Методика измерения пористости методом ртутной порометрии заключается во введения ртути в предварительно вакуумированный сосуд с образцом и последовательном повышении давления. Уровень ртути в сосуде по мере ее проникновения в поры убывает, и если этот уровень измерять достаточно точно, то в результате описанного эксперимента можно построить график зависимости объема вдавленной ртути от давления, по давлению рассчитать диаметры заполняемых пор и в результате построить программу – график.

Часто кривую вдавливания разбивают на интервалы и дифференциальную кривую делением приращения объема вдавленной ртути  $P_p$  на изменение диаметра пор  $r_p$ .

Проводили эксперимент с помощью порозиметра Quantachrome Poremaster 33/60 (рисунок 7).



Рисунок 7 – ртутный порозиметр Quantachrome Poremaster 33



Эта модель ртутного порозиметра определяет общий объём пор и удельную площадь поверхности в зависимости от приложенного давления по измерениям интрузии/экструзии ртути. Плавное изменение давления (вплоть до 2000 точек) обеспечивает получение детальных высокоточных данных о размерах пор с использованием автоматического регулирования скорости изменения давления, учитывающим особенности исследуемого материала. Ступенчатое изменение давления дает меньшую точность измерений, но зато позволяет приостанавливать анализ на определенное время для наилучшего проникновения ртути в поры вещества. Время проведения анализа – порядка десяти минут. Система безопасности исключает возможность причинения вреда пользователям приборов и окружающей среде. Максимальное давление для порозиметра PoreMaster 33 составляет 33000 psi. Диапазон определяемых размеров пор 0,0064-950 мкм. Прибор содержит две станции низкого и одну станцию высокого давления.

### 3.3 Математическое планирование эксперимента

Использовали математическое планирование эксперимента с целью получения зависимостей свойств керамического черепка от различных соотношений температуры и количества добавки, создания математических моделей исследуемых процессов их статистического анализа. Математическое планирование эксперимента включает: выбор и обоснование плана эксперимента, проведение опытов по выбранному плану с необходимым количеством повторов, математическую обработку результатов эксперимента с целью получения регрессионных зависимостей, анализ полученных зависимостей.

При реализации 2-х факторных экспериментов в работе использовались планы второго порядка, позволяющие получать регрессионные зависимости вида:

$$M(x,y) = b_0 + b_1x + b_2y + b_{11}x^2 + b_{12}xy + b_{22}y^2 \quad (3)$$

Коды составов для математического эксперимента представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Кодовая матрица факторов

Код фактора X	Код фактора Y
-2	-2
-2	-1
-2	0
-2	1
-2	2
-1	-2
-1	-1
-1	0
-1	1
-1	2
0	-2
0	-1
0	0
0	1
0	2
1	-2
1	-1
1	0
1	1
1	2

После экспериментальной реализации плана проводили обработку результатов с помощью программ на ПК, которая включала:

1. Проверку гипотезы равнозначности проведенных экспериментов по критерию Кохрена. Для этого определялась величина:

$$G^{расч} = S_{y_{max}}^2 / (\sum S_y^2), \quad (4)$$

где  $S_{y_{max}}^2$  – наибольшая в ряду дисперсий.

Рассчитанную по формуле величину сравнивали со значением  $G$  – критерия, взятым из таблицы, в зависимости от уровня значимости  $\alpha$ , числа степеней свободы  $f = r - 1$  и числа опытов  $N$ . Ряд дисперсий считается однородным, если выполняется условие:

$$G^{расч} < G^{табл}. \quad (5)$$

2. Расчет коэффициентов регрессионного уравнения;

3. После расчета коэффициентов уравнения регрессии проверяется гипотеза об их значимости сравнением абсолютной величины коэффициента с его доверительным интервалом, рассчитанным по формуле:

$$\Delta_{bi} = t_{\alpha} \cdot f \cdot l \cdot S \cdot b_{ii}, \quad (6)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента, принимается из таблицы [57];

$S_{bi}$  – дисперсия оценок коэффициентов, рассчитывается по формуле:

$$S_{b0} = c_7 S_y; S_{bi} = c_8 S_y; S_{bij} = c_9 S_y; S_{bii} = (c_5 + c_6) S_y, \quad (7)$$

где  $c_5, c_6, c_7, c_8, c_9$  – константы, принимаемые согласно [57].

Коэффициент считается статистически значимым, когда его абсолютная величина больше доверительного интервала или равна ему:

$$|b_i| \geq \Delta_{bi}. \quad (8)$$

Для проверки пригодности полученного уравнения регрессии вычислялась дисперсия адекватности по формуле:

$$S_{ad}^2 = (\sum (y^{эксн} - y^{расч})^2) / (N - (k + 1)), \quad (9)$$

где  $(k+1)$  – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;  $y^{эксн}$ ,  $y^{расч}$  – соответственно экспериментальные и расчетные значения отклика.

Определяли расчетное значение критерия Фишера по формуле:

$$F^{расч} = S_{ad}^2 / S_y^2 \quad (10)$$

Затем его сравнивали с табличным значением  $F$  – критерия для степеней свободы, с которыми определялись  $S_{ad}^2$  и  $S_y^2$ , то есть

$$f_{ad} = N - (k + 1), \quad (11)$$

$$f_y = N - (r - 1), \quad (12)$$

где  $N$  – общее число экспериментов в плане;  $r$  – число параллельных измерений в каждом опыте.

В случае, если  $F^{расч} < F$ , то уравнение с вероятностью  $p = 1 - \alpha$  адекватно описывает изменение исследуемого свойства от задаваемых параметров и его можно использовать для решения технологических задач.

4. Построение изолиний поверхностей откликов.

Определение достоверности откликов.

Для оценки достоверности полученных результатов вычисляли коэффициент вариации  $V_m$ . При контроле по образцам среднее квадратическое отклонение в партии ( $S_m$ ) при числе единичных значений в партии  $n$  больше шести определяется по формуле:

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - R_m)^2}{n-1}} \quad (13)$$

где  $R_i$  – единичное значение отклика;  $R_m$  – среднее значение отклика.

Если число единичных значений в партии составляло от двух до шести, значение  $S_m$  вычисляли по формуле:

$$S_m = \frac{W_m}{\alpha}, \quad (14)$$

где  $W_m$  – размах единичных значений отклика в контролируемой партии, определяемый как разность между максимальным и минимальным единичными значениями;  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от числа единичных значений ( $n$ ).

Значения  $\alpha$  приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Значения коэффициента  $\alpha$

Число единичных значений	$n$	2	3	4	5	6
Значение коэффициента	$\alpha$	1,13	1,69	2,06	2,33	2,5

Коэффициент вариации в партии ( $V_m$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$V_m = \frac{S_m}{R_m} \cdot 100 \quad (15)$$

Достоверность научных выводов и результатов работы обеспечена применением стандартных методов и поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованной лаборатории, использованием адекватных математических моделей и их анализом, необходимым числом образцов в серии для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, равной 0,95. Значение доверительного интервала рассчитывали по формуле:

$$\Delta R = \sigma \cdot S_m. \quad (16)$$

При этом  $\sigma$  принимали равным 2, что соответствует достоверности 95 %, традиционно используемой в технике [57].

### 3 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Регулирование структуры керамического черепка с помощью выгорающей добавки

С целью изучить влияние углесодержащей добавки на формирование пористой структуры керамического черепка был проведен эксперимент с введением в контрольную шихту добавки угля Кузбасского месторождения.

В качестве контрольной шихты был взят рабочий состав технологической линии предприятия ООО "КЕММА" на момент проведения эксперимента, состоящий из следующих объемных частей: Нижне-Увельская глина марки НУК – 12,5 %, глина Березовского месторождения – 12,5 %, Северо-Круглянская глина – 75 %. Глиняная часть была взята из кирпичасырца, досушена и измельчена до прохождения через сито 1 мм. Уголь перед введением в шихту был также высушен и подвержен помолу той же дисперсности. Концентрация добавки варьировалась от 2 до 6 %.

Обжиг глиняной массы проведен при температуре равной 970 °С по причине экзотермической реакции выгорания угля в шихте, дополнительно повышающей температуру массы.

В процессе опыта проведены рентгенофазовый и порометрический анализы, измерены следующие свойства: плотность, прочность, морозостойкость, водопоглощение, усадки.

##### 3.1.1 Влияние угольной добавки на структуру и фазовый состав керамики

Для изучения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ образцов контрольной шихты с углем в количестве 4 % и бездобавочного образца, приведенные ниже на рисунках 8 и 9.

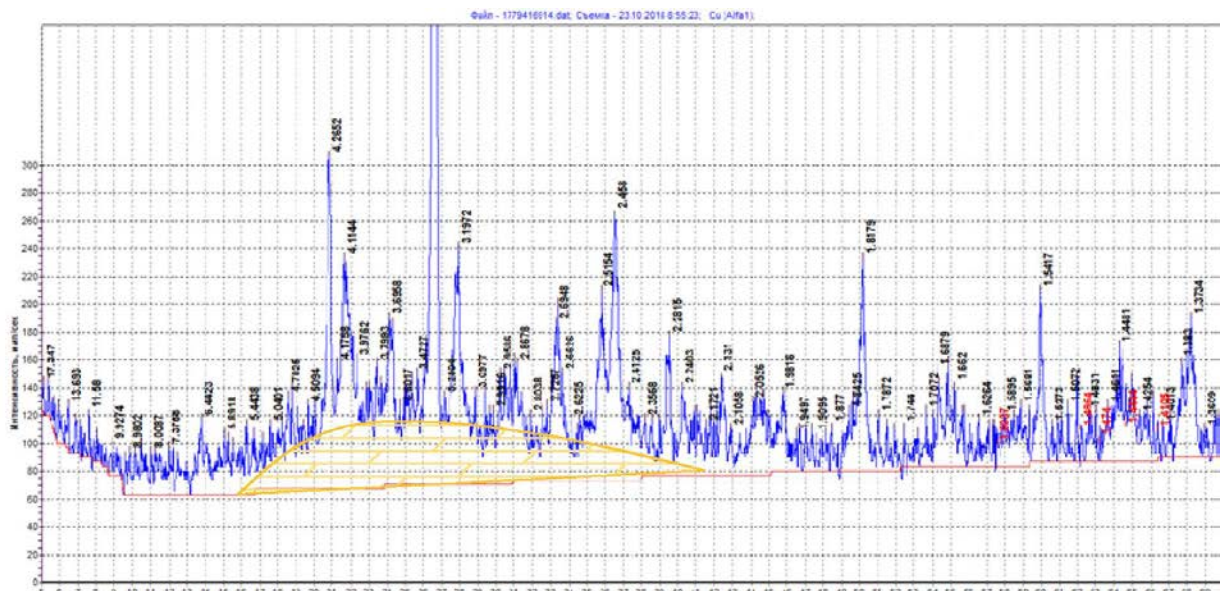


Рисунок 8 – Рентгенограмма керамического черепка бездобавочного образца

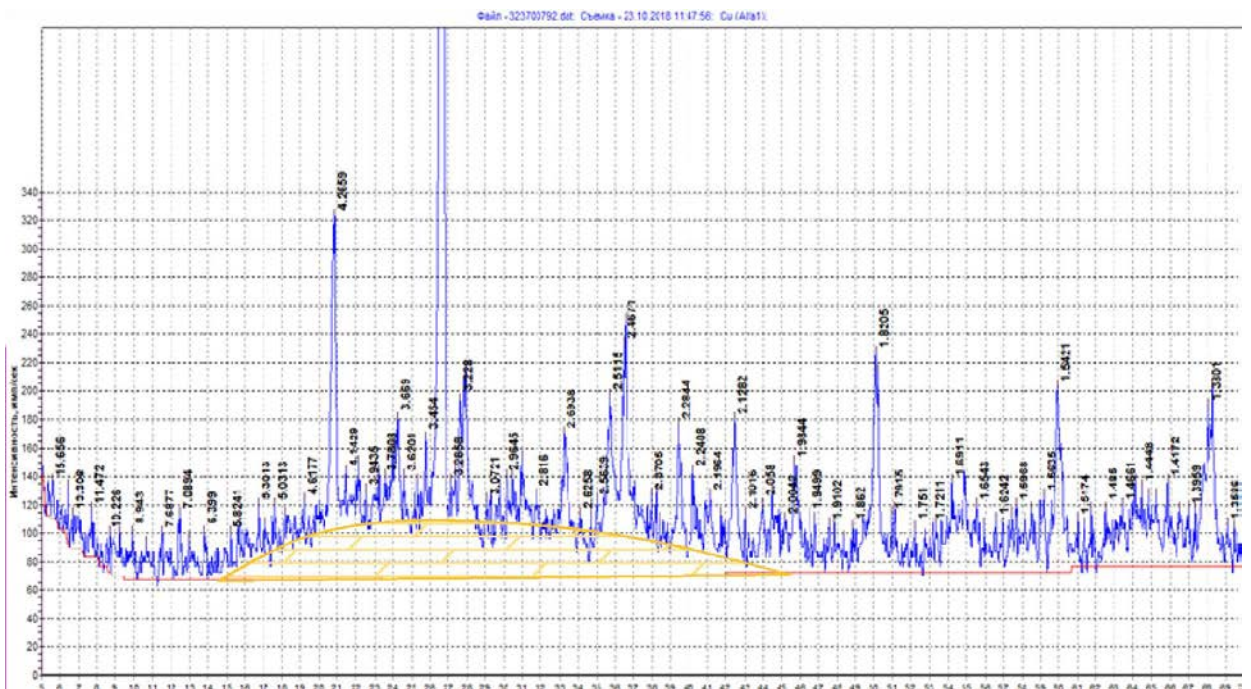


Рисунок 9 – Рентгенограмма керамического черепка образца с добавкой угля 4 %

Оценка областей гало на рентгенограммах показала увеличение количества стеклофазы при добавлении в шихту угля. Площадь области гало бездобавочного образца 229708 усл. ед., площадь области гало образца с углем равна 258500 усл. ед., следовательно, наблюдаемое увеличение на 12 %. Таким образом, количество теплоты, выделенной при выгорании угля в шихте, представлено дополнительным экзо эффектом, увеличивающим долю

расплава компонентов в системе. Выраженных муллитовых пиков нет ни на одной из рентгенограмм из-за большого количества минерала кварца в составе шихты.

Для выявления структуры порового пространства была проведена ртутная порометрия вышеописанных образцов. Результаты представлены на рисунках 10 и 11.

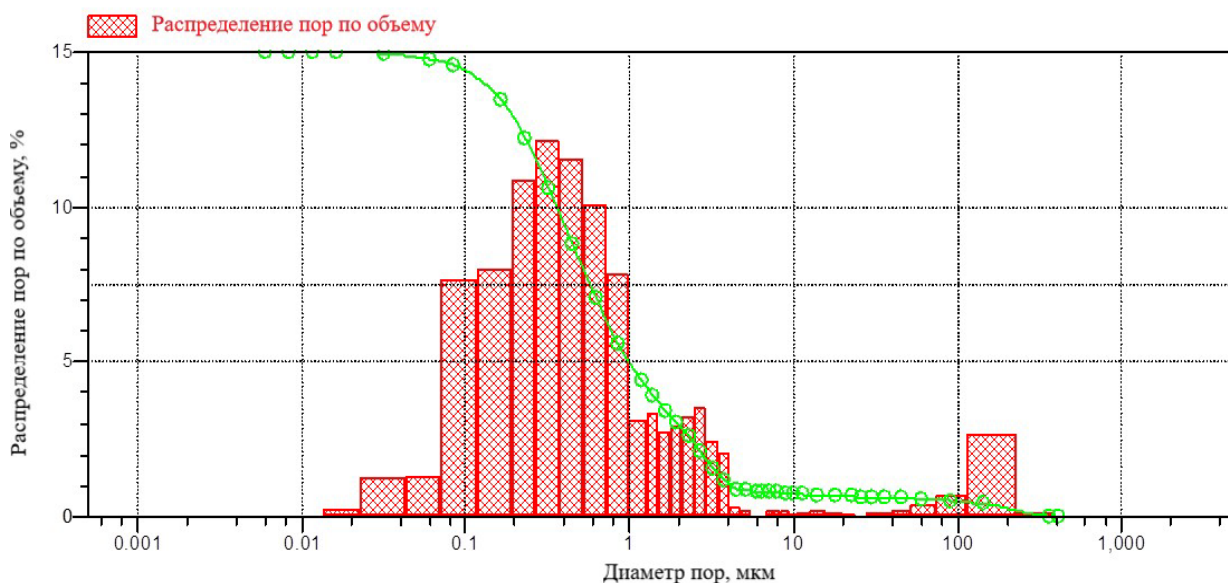


Рисунок 10 – Гистограмма распределения пор по размерам в структуре керамического черепка бездобавочного образца

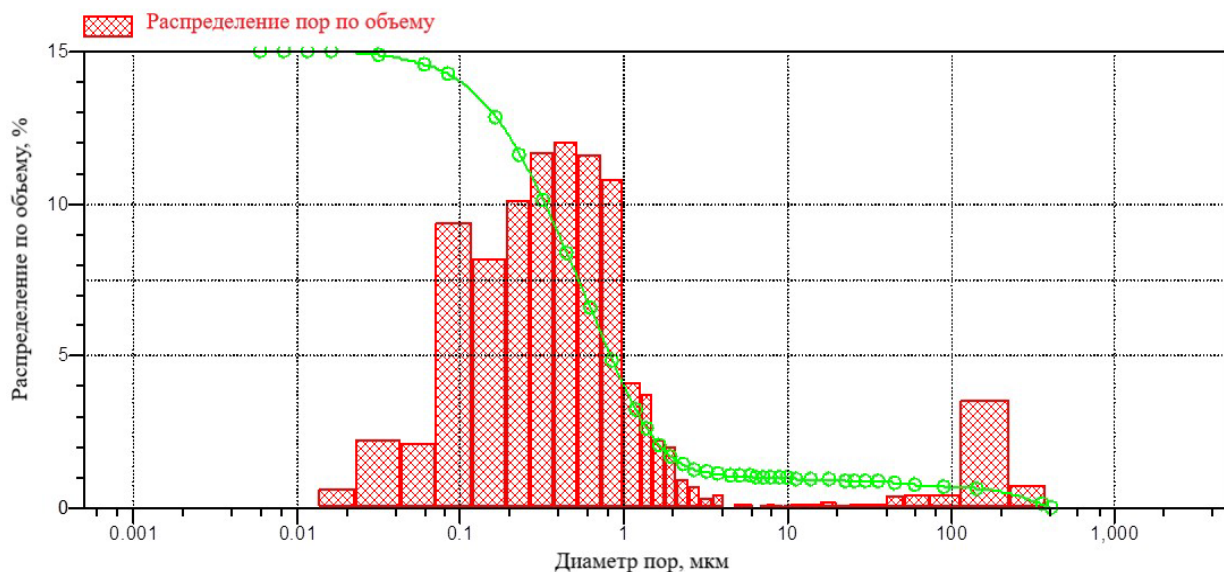


Рисунок 11 – Гистограмма распределения пор по размерам в структуре керамического черепка образца с добавкой угля 4 %



Значения объемного распределения пор в образцах приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Общая пористость и объем пор менее 0,1 мкм в образцах контрольной шихты и с добавкой угля 4 %

Наименование образца	Общая пористость, %	Объем пор до 0,1 мкм, %
Контрольная шихта бездобавочная	34,65	11,88
Контрольная шихты с добавкой угля 4 %	33,41	15,84

При введении угля наблюдаются два процесса, оказывающих прямое влияние на образование структуры. Во-первых, незначительное увеличение объема пор в керамическом черепке, т.к. при температурах обжига угольная добавка выгорает с образованием газовых сферических пространств в структуре. Во-вторых, незначительное снижение пористости, связанное с увеличением доли расплава, заполняющего часть пор. Данные процессы проходят при разных температурах и зависят от количества угля и дополнительного теплообразования в системе. В данном случае при незначительном снижении пористости слабо превалирует процесс спекания, поэтому общая пористость несколько снизилась.

При этом, по результатам ртутной порометрии выявлено выраженное изменение распределения пор в объеме в зависимости от размеров, происходит смещение в сторону пор меньшего диаметра. На гистограммах распределения пор видно, что при введении углесодержащей добавки растет объем безопасных пор диаметрами менее 1 мкм, что задает более морозостойкую поровую структуру.

### 3.1.2 Влияние угольной добавки на свойства керамики

Для определения связи структуры и свойств были определены следующие эксплуатационные и технологические характеристики керамики.

- Плотность средняя и истинная

По образцам кубам 50x50x50 мм определены плотности бездобавочного и угольного образцов. Далее кубы были разрушены и

измельчены для определения истинной плотности образцов. результаты приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Значения истинной и средней плотности образцов контрольного состава с добавкой угля 4 % и бездобавочного.

Наименование образца	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>
Контрольная шихта бездобавочная	2,62	1,76
Контрольная шихта с добавкой угля 4 %	2,55	1,73

Таким образом, при введении угля истинная плотность снижается по причине замены части шихты на более легкую угольную добавку. Истинная плотность снизилась на 2,8 %, следовательно, часть угля выгорела, а часть осталась в виде отощителя и прямопропорционально замещаемой части снижает плотность керамического черепка.

Средняя плотность образцов также различна вследствие замены компонентов и различной пористости образцов. Истинная плотность снижается на 1,7 %. Следовательно, можно утверждать, что снижение плотности за счет появления менее плотной добавки частично компенсируется уменьшением пористости за счет увеличения количества расплава в системе при обжиге.

Для выбора оптимальной концентрации добавки были измерены технологические свойства экспериментальных образцов с различными количествами угольной добавки, результаты приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Технологические характеристики – средние плотности, усадки и потери при прокаливании образцов бездобавочного состава и с добавками 2, 4 и 6 % угля

Наименование состава	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Воздушная усадка, %	Огневая усадка, %	Общая усадка, %	ППП, %
Контрольная шихта бездобавочная	1766	5,1	1,9	7	7,2
Контрольная шихта с добавкой угля 2 %	1747	5,3	1,4	7,3	7,7

## Окончание таблицы 19

Наименование состава	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Воздушная усадка, %	Огневая усадка, %	Общая усадка, %	ППП, %
Контрольная шихта с добавкой угля 4 %	1728	5,5	1,2	6	8,7
Контрольная шихта с добавкой угля 6 %	1761	5,3	1,5	6,8	10,3

Анализ данной таблицы позволяет сделать следующие выводы. Значения ППП закономерно растут при повышении концентрации добавки, равномерно с количеством выгорающей части угля. Значения усадок и средних плотностей коррелируют между собой. Рост концентрации добавки угля до 4 % снижает огневую усадку, т.к. воздействие теплоты выгораемого угля компенсируется работой угля как отопителя, при концентрации добавки равной 4 % происходит изменения зависимости, и уголь начинает работать как интенсификатор обжига. Введение и концентрация угля оказывает незначительное влияние на воздушную усадку.

Наиболее важными являются прочностные характеристики керамики, приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Прочность, морозостойкость керамических образцов бездобавочного и угольных составов

Наименование состава	Морозостойкость, кол-во циклов	Прочность на сжатие, МПа
Контрольная шихта бездобавочная	47	20
Контрольная шихта с добавкой угля 2 %	90	17
Контрольная шихта с добавкой угля 4 %	88	16
Контрольная шихта с добавкой угля 6 %	74	18

Углесодержащая добавка положительно влияет на морозостойкость, при этом незначительно снижает прочность на сжатие. При увеличении концентрации добавки она работает в значительной степени интенсификатором спекания, что способствует заполнению мелких "морозостойких" пор расплавом. При этом увеличение количества расплава ведет к росту прочности стенок пор.

Таким образом, получен положительный эффект повышения морозостойкости, который связан в первую очередь с изменением распределения пор по размерам и формированием большего количества пор размером менее 1 мкм. Выбрана концентрация добавки равная 4 %, т.к. именно в этом диапазоне максимально скомпенсированы работы угля как «поризатора» и как интенсификатора спекания системы.

## ВЫВОДЫ ПО П. 3.1.

1. Из анализа данных порометрии определяется влияние угля на образование поровой структуры керамического черепка. Уголь, как регулятор поровой структуры, работает в начальный период обжига: выгорая, добавка оставляет после себя незаполненные глиняной шихтой пространства сферической формы, формирующие впоследствии поры. Теплота экзотермической реакции при сгорании угля идет на увеличение количества расплава вокруг пор, уменьшая их до размеров "безопасных" с точки зрения формирования морозостойкой структуры – 0,1 мкм.

2. Из анализа рентгенограмм выделено увеличение площади области гало у образца с добавкой угля, что позволяет сделать вывод об увеличении количества расплава при обжиге образца. Уголь, как интенсификатор спекания, работает в период обжига при повышенных температурах, выгорание большого количества добавки приводит к положительному экзотермическому эффекту в системе.

3. Влияние двух вышеперечисленных факторов сводится к незначительному уменьшению общей пористости образца с добавкой и достаточному увеличению количества "безопасных" пор.

4. Формирование заданной поровой структуры определяет свойства керамики при использовании угольной добавки. При увеличении концентрации угля до 4 % наблюдается незначительное уменьшение средней плотности угольного образца по причине замены части шихты более легкой составляющей и сохранении объема пор, следующее увеличение приводит к увеличению спекания и, соответственно, увеличению средней плотности. Наблюдается увеличение огневой усадки вследствие работы угля как интенсификатора спекания. Прочность на сжатие незначительно падает при добавлении минимального количества угля в шихту, но при увеличении концентрации начинает расти вследствие появления дополнительного расплава – залога прочности на сжатие. Морозостойкость при добавлении минимального количества угля возрастает в 2 раза, но при увеличении

концентрации снижается по той же причине – появления дополнительного расплава в системе, заполняющего мелкие "безопасные" поры и капилляры.

5. Выбрана оптимальная концентрация углеродсодержащей добавки, равная 4 %, по причине наилучшего влияния двух процессов – интенсифицирования спекания и регулирования порообразования.

### 3.2 Регулирование структуры керамического черепка с помощью солесодержащей добавки

С целью исследования возможности регулирования процессов структурообразования в строительной керамике на основе глин Челябинской области проводили эксперимент, в ходе которого определяли влияние количества добавки ШКХ и условий обжига на свойства керамического черепка. Изготавливали образцы из глиняного сырья, добавки ШКХ и затворяли водой [18].

Для выполнения поставленной цели был реализован двухфакторный план-эксперимент. Меняющимися факторами были: температурный режим (фактор  $x$ ) и отношение количества добавки ШКХ к количеству глиняного сырья (фактор  $y$ ).

Матрица составов приведена в таблице 21.

Таблица 21 – План-матрица эксперимента

Фактор X температура	Фактор Y Добавка ШКХ	Температура обжига, °C	ШКХ, % от массы глины	Вода до достижения рабочей влажности, %
-2	-2	950	0	29,37
-2	-1	950	0,5	28,99
-2	0	950	1	30,03
-2	1	950	2	30,28
-2	2	950	4	32,82
-1	-2	1000	0	29,37
-1	-1	1000	0,5	28,99
-1	0	1000	1	30,03
-1	1	1000	2	30,28
-1	2	1000	4	32,82
0	-2	1050	0	29,37
0	-1	1050	0,5	28,99
0	0	1050	1	30,03
0	1	1050	2	30,28
0	2	1050	4	32,82
1	-2	1100	0	29,37
1	-1	1100	0,5	28,99
1	0	1100	1	30,03
1	1	1100	2	30,28
1	2	1100	4	32,82

Первый фактор  $X$  – температурный режим изменяли в интервале от 950 до 1100 °С с шагом 50 °С. Нижняя температурная граница была выявлена на основании проведенного дериватографического анализа исходной глины (на дериватограмме при этой температуре заканчивается разложение всех минералов исходной глины). Максимальную температуру обжига устанавливали по появлению признаков пережога (деформация образцов, вспучивание, появление блеска, начало снижения кажущейся плотности). Второй фактор  $Y$  – отношение количества добавки ШКХ к массе глины. Состав  $Y = -2$  без добавки, в остальные составы входит ШКХ в количестве 0,5 ( $Y = -1$ ), 1 ( $Y = 0$ ), 2 ( $Y = 1$ ) и 4 % ( $Y = 2$ ) от массы глиняного сырья. Диапазон выбран по литературным данным, ориентировались на количество вводимых добавок-флюсов [3, 5].

Откликами проведенного эксперимента являлись: прочности на сжатие и изгиб, плотность, водопоглощение, воздушная и огневая усадки. В приложении В приведены результаты эксперимента. Дополнительно изготавливали образцы для порометрии, рентгенофазового и микроскопического исследований.

Для проведения эксперимента было подготовлено глиняное сырье в количестве 16 кг. Для измельчения использовали шаровые мельницы в лаборатории ООО «КЕММА», после которых пропускали сырье через сито №05. Следующим этапом в работе была подготовка замеса. Глиняное сырье с добавлением требуемого количества добавки ШКХ смешивали с водой затворения. Получили 4 разных состава: с добавкой 0; 0,5; 1; 2 и 4 %, из которых заформовали образцы в виде кубов 50x50x50 мм для определения прочности на сжатие, балочек 60x30x15 мм – прочность на изгиб, плиточки 50x50x5 мм – для воздушной и огневой усадок. Все подготовленные образцы поставили в электрошкаф на сушку при температуре  $105 \pm 5$  °С. По истечении режима сушки, образцы ставили на обжиг, где изначально проходил нагрев с 20 до 573 °С со скоростью 100 °С/час, затем изотермическая выдержка при 573 °С в течении 30 минут, следующим



этапом являлся нагрев с 573 °С до заданной температуры, которая соответствует проводимому эксперименту: 950, 1000, 1050 и 1100 °С (скорость нагрева 120 °С/час). После того как произошел нагрев камеры до необходимой температуры, включался режим изотермической выдержки на 60 минут. Последним этапом являлось постепенное охлаждение образцов (6 часов до 50 °С).

### 3.2.1 Влияние ШКХ на фазовый состав и структуру керамического черепка

Для определения фазового состава керамического черепка при заданных условиях: температура обжига и количество добавки ШКХ, провели рентгенофазовый анализ образцов.

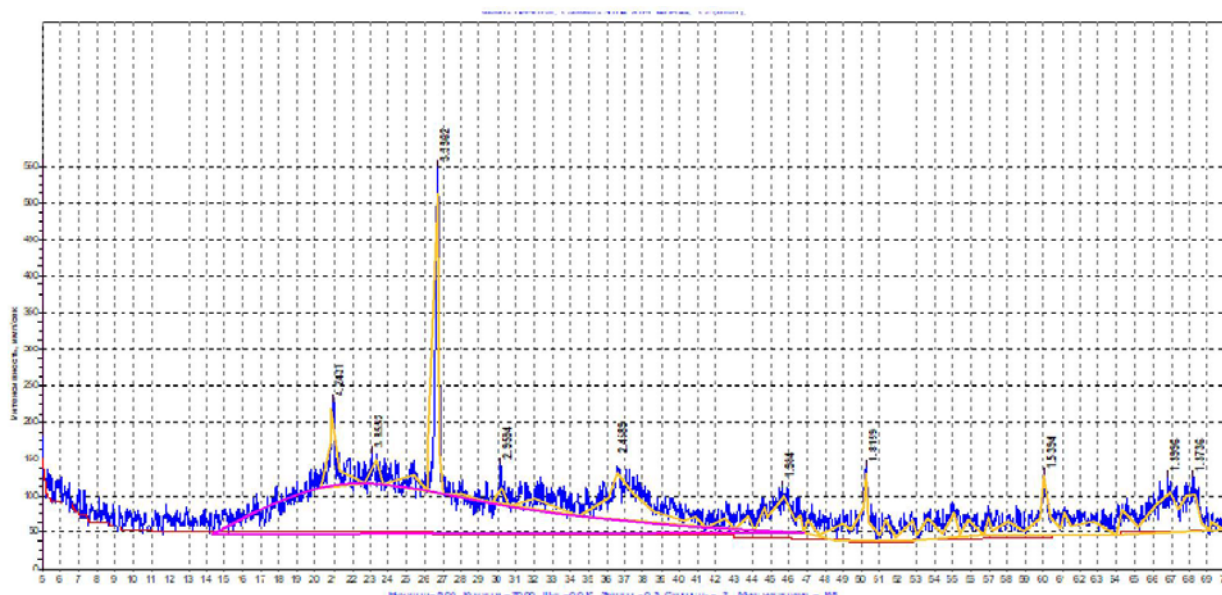
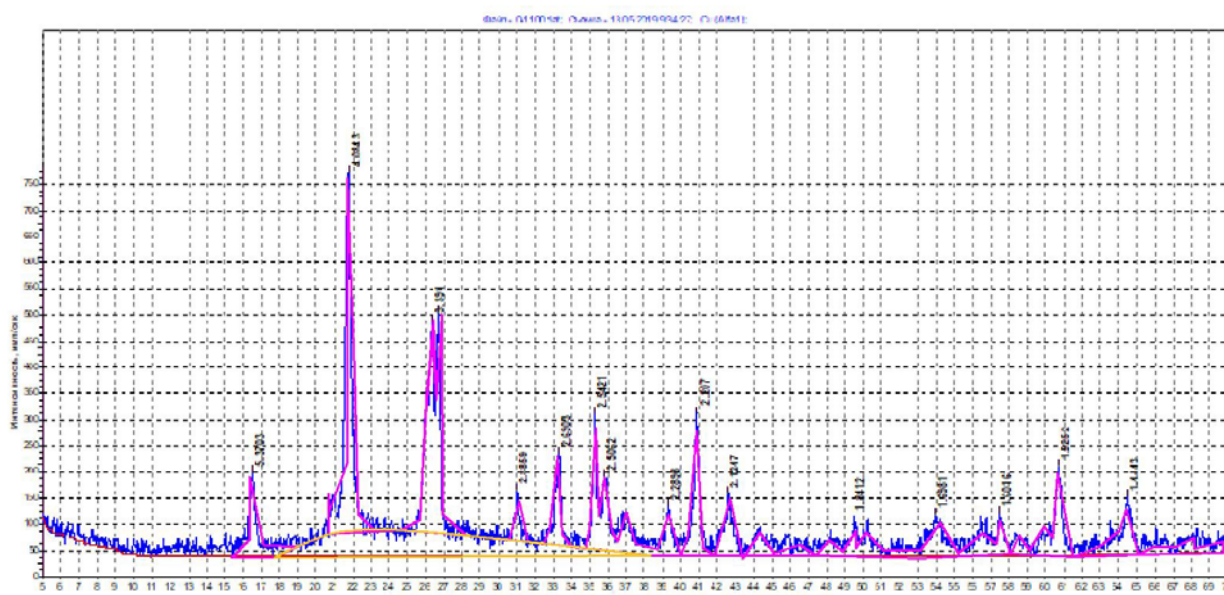
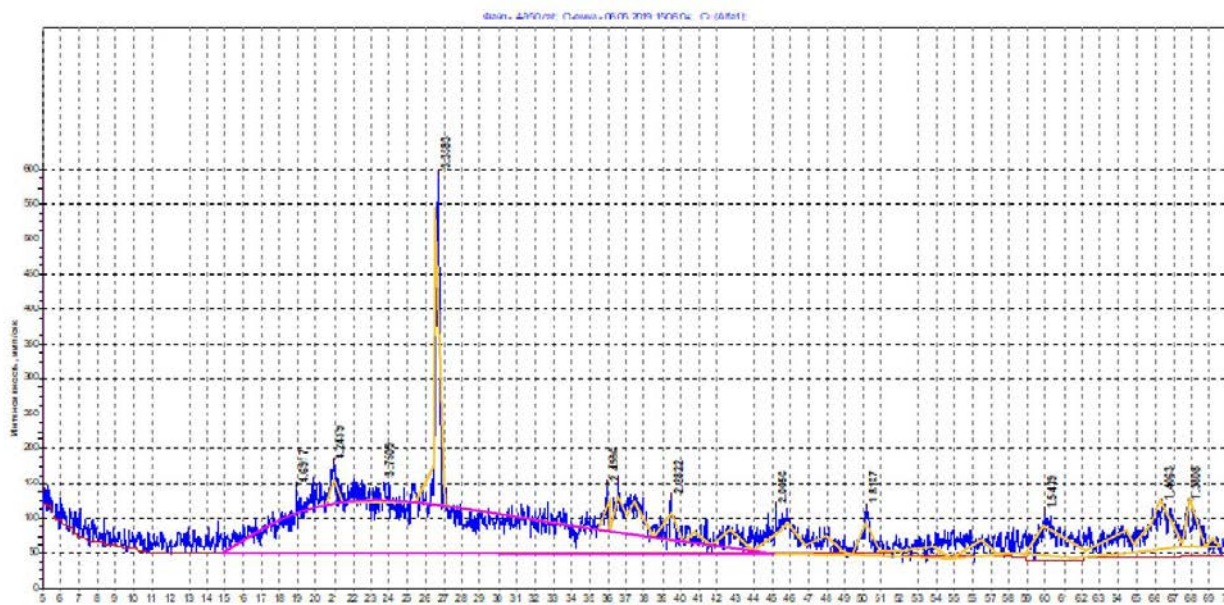


Рисунок 12 – Рентгенофазовый анализ образца с 0 % добавки при температуре обжига 950 °С



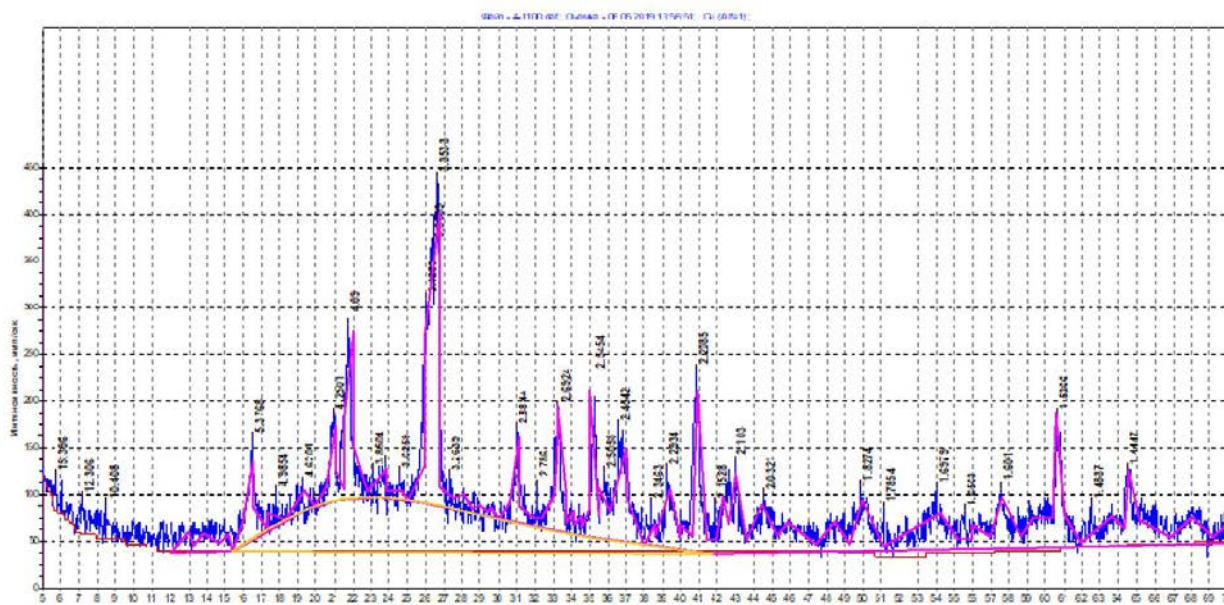


Рисунок 15 – Рентгенофазовый анализ образца с 4 % добавки при температуре обжига 1100 °С

На рисунках 12, 13, 14, 15 представлены рентгенограммы образцов с крайними по плану эксперимента количествами добавки и температурами обжига.

На рентгенограммах выделены области гало, площади которых обозначают сравнительное количество образовавшегося расплава.

По полученным данным можно наблюдать зависимость, что с увеличением температуры обжига и добавки увеличивается и область гало. Связано это с тем, что при повышенных температурах образуется большее количество стеклофазы, которая отвечает за спекание керамического черепка. С увеличением количества добавки происходят незначительные изменения при температуре обжига по нижней границе – 950 °С, что связано с тем, что основные процессы в черепке происходят при повышенных температурах. При 1100 °С эффект увеличения области гало очень заметен. Изолинии на рисунке 16 описывают эту зависимость.

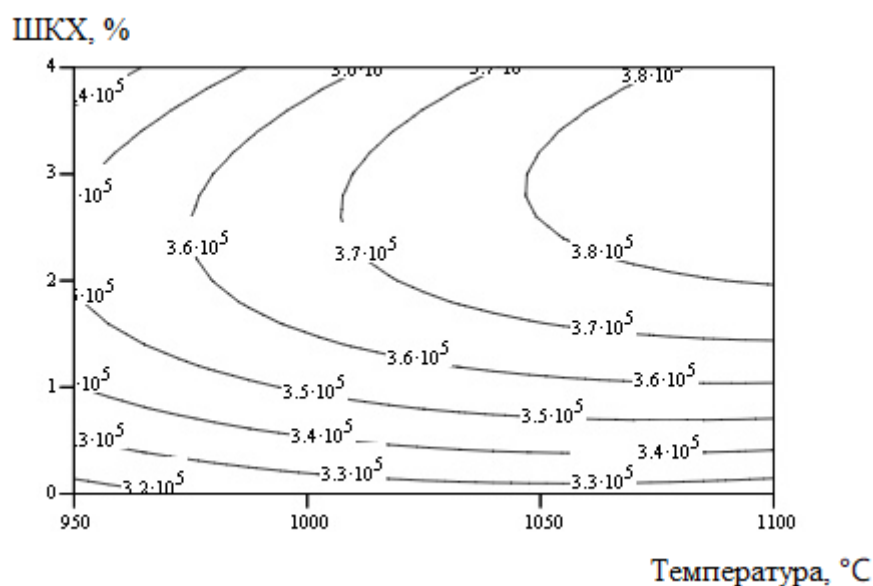


Рисунок 16 – Зависимость количества расплава от температуры обжига и количества добавки ШКХ

По изолиниям видно, что на увеличение области гало эффективно действуют оба фактора, причем добавка ШКХ эффективно увеличивает спекание во всем интервале температур, но только при небольших дозировках до 2,5 %. При дозировке более 2,5 % область гало уменьшается, что может быть связано с минерализующим действием добавки при повышенных дозировках.

Во время эксперимента проводили исследования на электронном микроскопе для рассмотрения структуры керамического черепка. Далее представлены фотографии микроскопии с крайними значениями в масштабе 500:1.



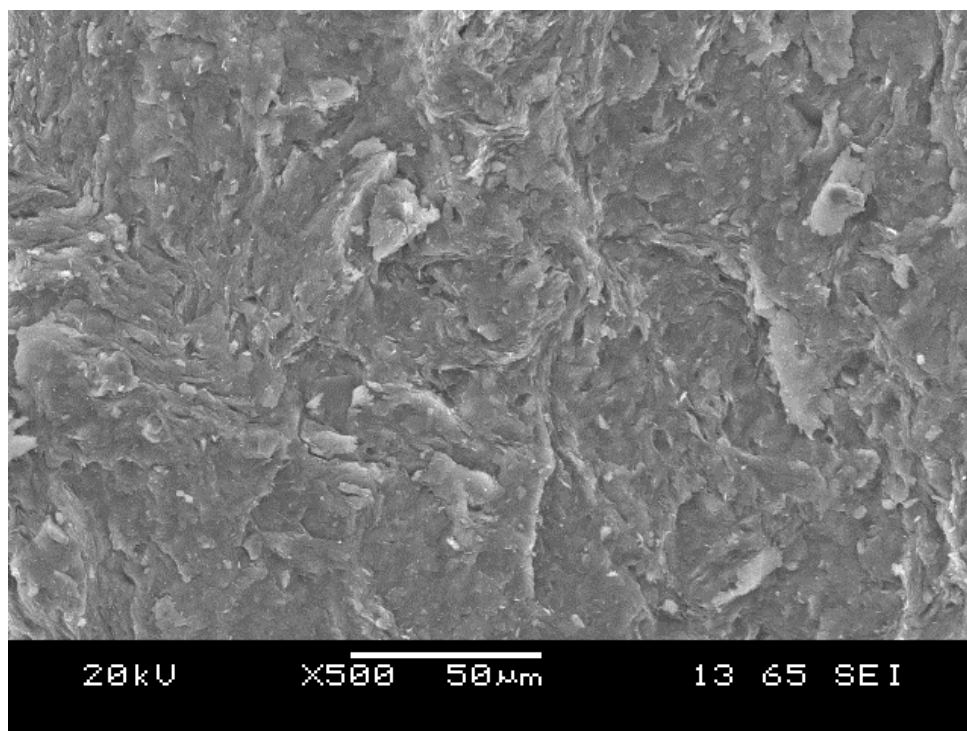


Рисунок 17 – Микроскопия образца с 0 % добавки при температуре обжига 950 °С

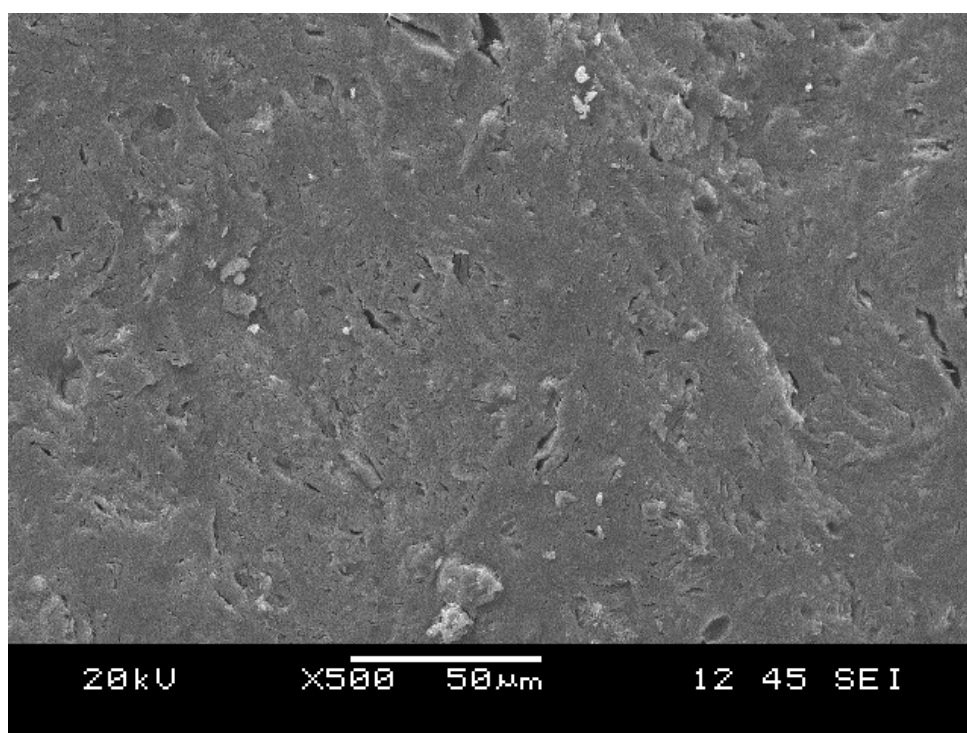


Рисунок 18 – Микроскопия образца с 0 % добавки при температуре обжига 1100 °С

Как видно из рисунков 17 и 18, при минимально возможной температуре обжига по эксперименту (950 °С) и отсутствии добавки ШКХ образуется небольшое количество расплава, соответственно структура

керамического черепка остается слоистая и пористая. С увеличением температуры обжига до 1000 °С можем наблюдать более однородную структуру черепка, благодаря образованию стеклофазы и повышению плотности изделия.

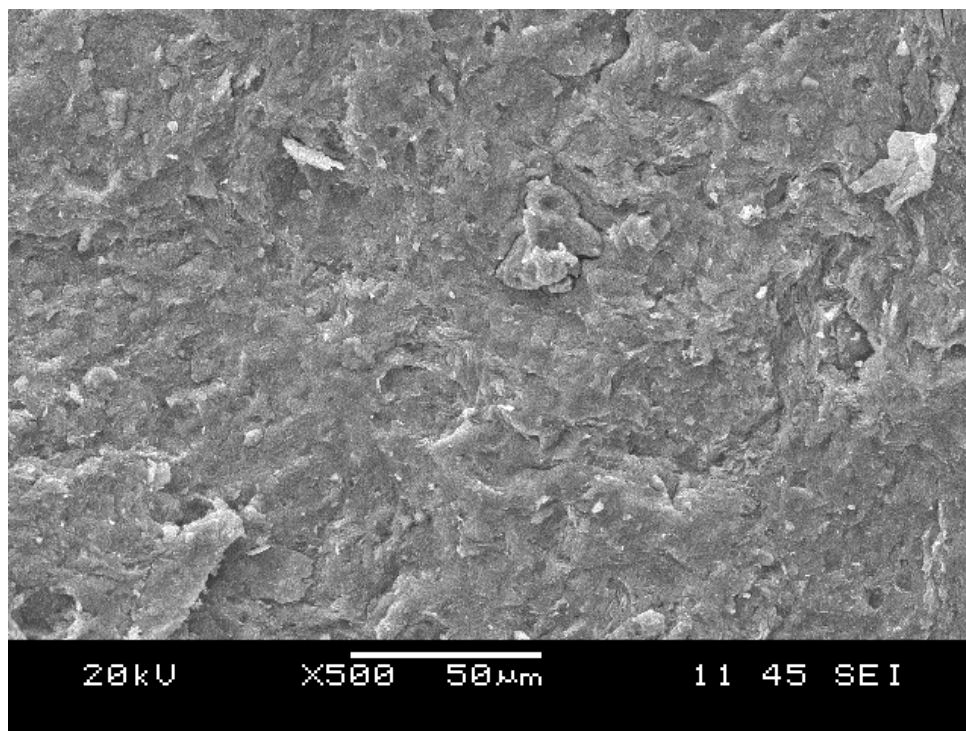


Рисунок 19 – Микроскопия образца с 4 % добавки при температуре обжига 950 °С

При увеличении добавки ШКХ до 4 %, но не изменив температуры обжига, по фотографии микроскопии на рисунке 19 можно сделать вывод, что влияние добавки является незначительным при пониженных температурах. Это связано с тем, что основные процессы происходят только при повышенных температурах.

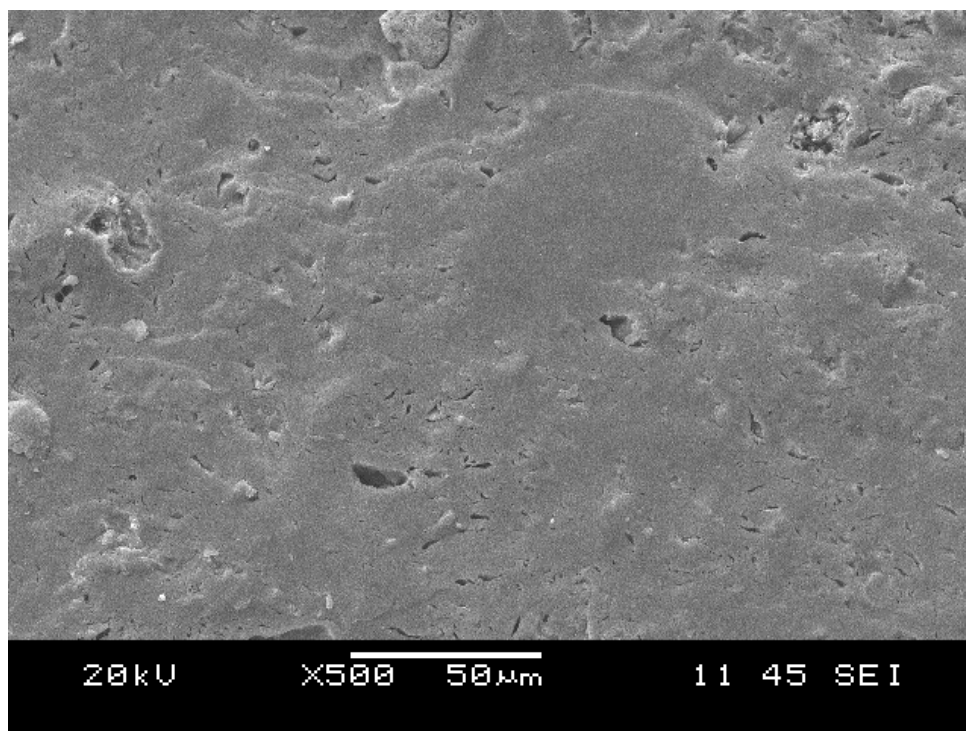


Рисунок 20 – Микроскопия образца с 4 % добавки при температуре обжига 1100 °С

На рисунке 20 можно наблюдать зависимость структуры керамического черепка при повышенных температурах и добавке ШКХ 4 %. Как видно, что по сравнению с рисунком 19, при температуре обжига 1100 °С образуется более однородная структура, что связано с образованием значительного количества стеклофазы по сравнению с 950 °С. Расплав заполняет поровое пространство структуры черепка, образуя плотное тело.

Другие фотографии микроскопии приведены в приложении Г.

Для определения зависимости количества и вида пор в образце от количества добавки ШКХ и температуры обжига, были подготовлены и испытаны образцы с крайними значениями эксперимента в порозиметре. Ниже представлена таблица 22 с результатами эксперимента.

Таблица 22 – Результаты эксперимента в порозиметре

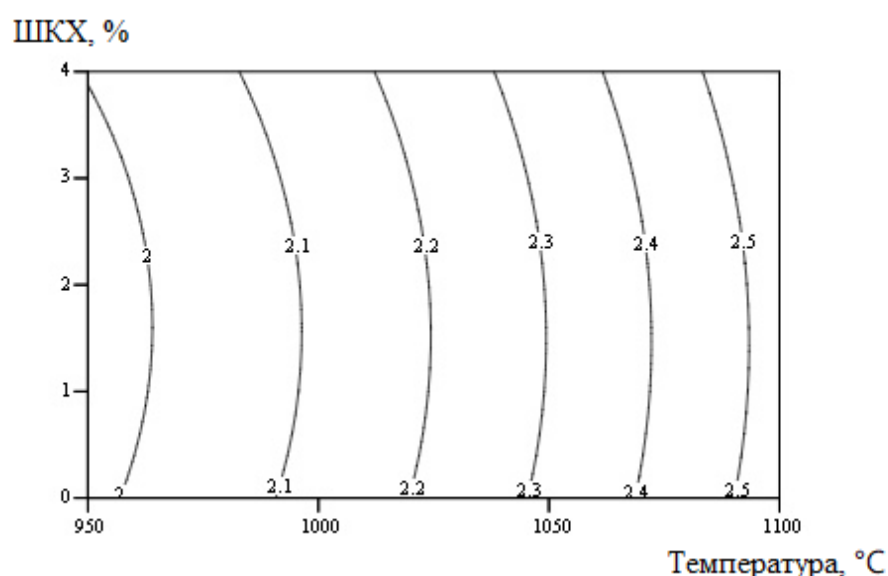
Количество добавки ШКХ, %	Температура обжига, °С	Закрытая пористость, %	Общая пористость, %
0	950	25,29	33,57
2	950	42,9741	43,8354
0	1100	1,3129	2,5214
4	1100	0,6676	1,3726

По результатам исследования можно заметить, что с повышением температуры обжига до 1100 °С пористость значительно падает. Зависит это от того, что при повышенных температурах образуется расплав, который способствует спеканию керамического черепка, образуя более плотную структуру. При температуре 950 °С и увеличении добавки с 0 до 2 % выросло и количество закрытых и открытых пор. Это связано с тем, что при увеличении добавки ШКХ увеличивается и газообразование. Однако, при повышении дозировки добавки с 0 до 4 % при температуре 1100 °С пористость падает за счет повышения степени спекания.

### 3.2.2 Влияние ШКХ на свойства керамического черепка

После математической обработки эксперимента получены уравнения регрессий и графический вид зависимостей всех свойств от варьируемых факторов.

На рисунке 21 показаны зависимости средней плотности образцов от количества добавки и температуры обжига.



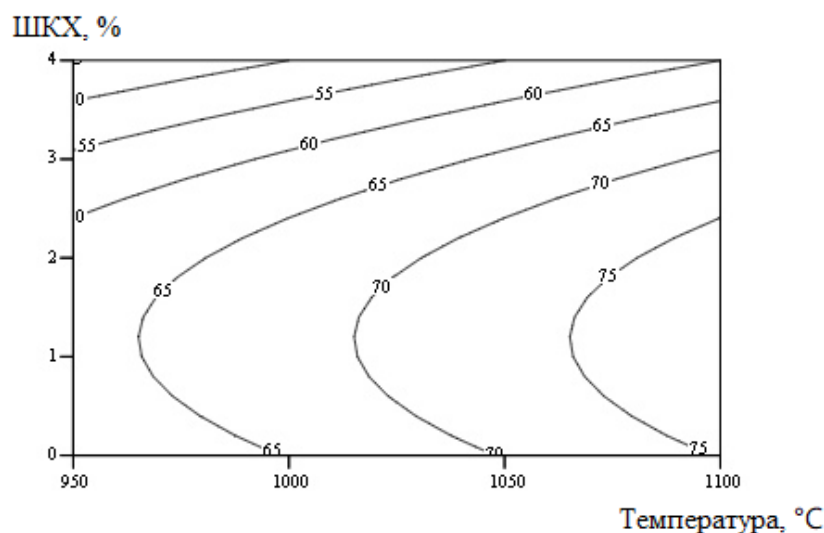
$$\rho = 6,7554 - 0,01263 \cdot x - 0,0424 \cdot y + 0,000008 \cdot x^2 + 0,0075 \cdot y^2 + 0,000019 \cdot x \cdot y,$$

$$F=5,44$$

Рисунок 21 – Зависимость плотности керамического черепка от температуры обжига и количества добавки ШКХ



Из приведенного графика можно сделать заключение о том, что плотность керамического черепка в большей степени зависит от температуры обжига, чем выше температура, тем выше плотность, это связано с увеличением количества расплава, которое приводит к спеканию материала. При этом полученная зависимость указывает, что плотность в гораздо меньшей степени зависит от количества добавки. При низких дозировках плотность несколько снижается из-за дополнительного выделения газообразных продуктов разложения ШКХ и формирования дополнительной пористости, при повышенных дозировках плотность повышается из-за интенсификации процесса спекания.



$$R_{сж} = - 34,7 + 0,1 \cdot x + 5,51 \cdot y + 0 \cdot x^2 - 2,33 \cdot y^2 + 0 \cdot x \cdot y,$$

$$F=5,439$$

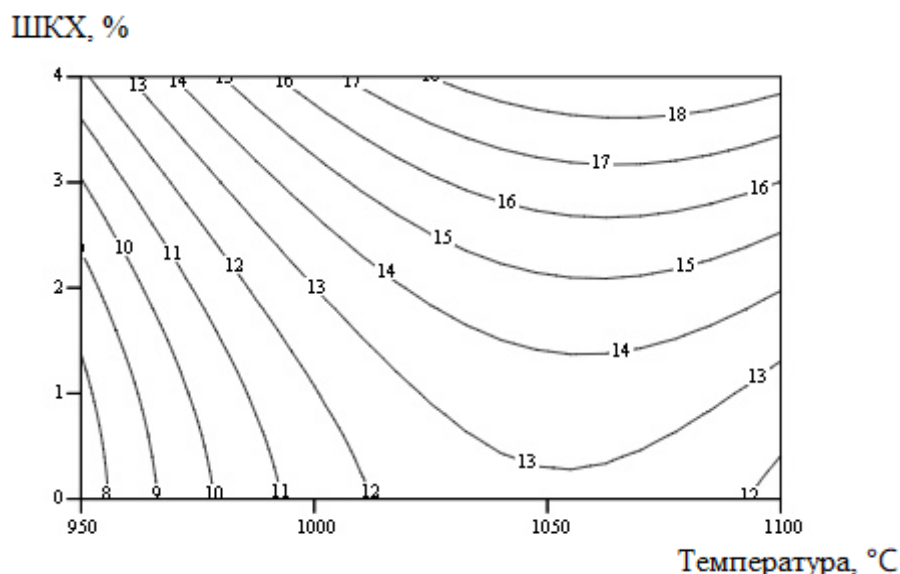
Рисунок 22 – Зависимость прочности на сжатие керамического черепка от температуры обжига и количества добавки ШКХ

На рисунке 22 представлены зависимости прочности образцов на сжатие от количества добавки и температуры обжига. При увеличении температуры обжига равномерно растет и прочность изделия на сжатие с 63 до 78 МПа. Это связано с тем, что с повышением температуры образуется большее количество стеклофазы, которая приводит к спеканию и упрочнению керамического черепка. Однако, с увеличением добавки ШКХ более 1,5 % происходит обратный эффект. При большом количестве добавки происходит

повышенное газообразование, связанное с удалением хлора. Образуется пористая структура и прочностные характеристики снижаются.

На рисунке 23 показана зависимость прочности на изгиб керамического черепка от температуры обжига и количества добавки.

С увеличением температуры обжига начинается образование жидкой (стекловидной) фазы в глинах. Появление стеклофазы способствует растворению некоторой части минеральных составляющих глины и новому минералообразованию. Стеклофаза обеспечивает спекание и образование черепка, что способствует росту прочности на изгиб. Добавка ШКХ эффективно повышает прочность при изгибе при высоких температурах (более 1100 °С). Вероятно, это связано с тем, что добавка при повышенных температурах не только способствует образованию расплава, но и обладает минерализующим действием – минерал муллит формируется в большем количестве, что способствует повышению прочности при изгибе.



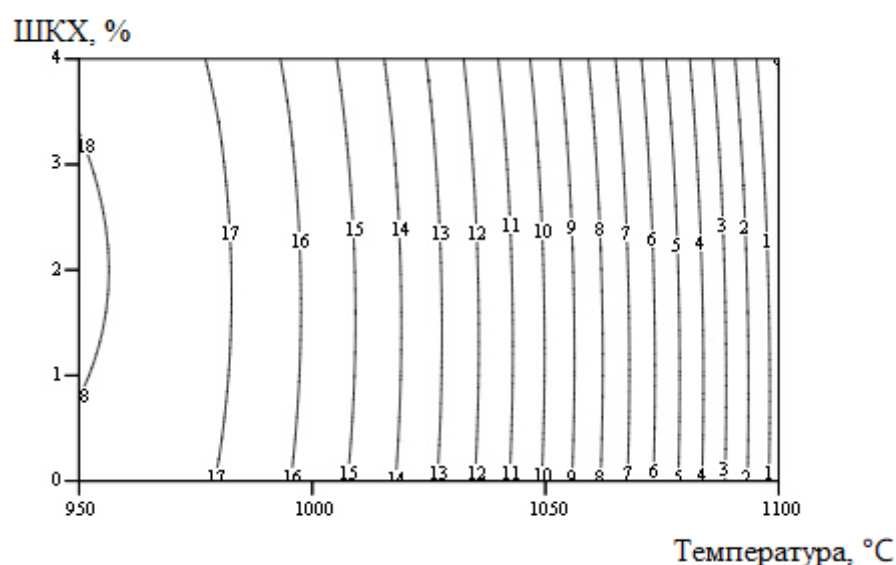
$$R_{\text{изг}} = - 559,17 + 1,0868 \cdot x - 3,63 \cdot y - 0,000516 \cdot x^2 + 0,252 \cdot y^2 + 0,00392 \cdot x \cdot y,$$

$$F=1261,91$$

Рисунок 23 – Зависимость прочности на изгиб керамического черепка от температуры обжига и количества добавки ШКХ

На рисунке 24 представлена зависимость водопоглощения керамического черепка от температуры обжига и количества добавки. Как известно, водопоглощение – способность материала или изделия впитывать и удерживать в порах и капиллярах воду, и напрямую зависит от его структуры, пористости. Чем меньше будут показатели водопоглощения, тем лучше, так как при попадании воды в поры после циклов заморозки-разморозки произойдут разрушения материала.

По графику можно наблюдать, что показатели водопоглощения в большей степени зависят от температуры обжига, нежели от количества вводимой добавки.



$$\omega = - 620,247 + 1,3513 \cdot x + 1,23 \cdot y - 0,000715 \cdot x^2 - 0,062 \cdot y^2 - 0,00103 \cdot x \cdot y,$$

$$F=0,03335$$

Рисунок 24 – Зависимость водопоглощения керамического черепка от температуры обжига и количества добавки ШКХ

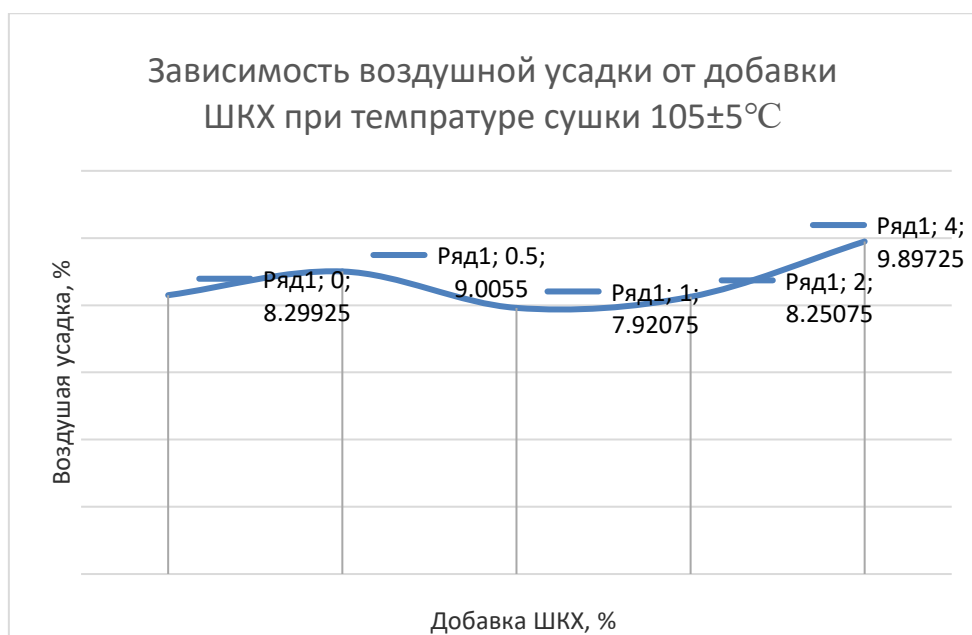
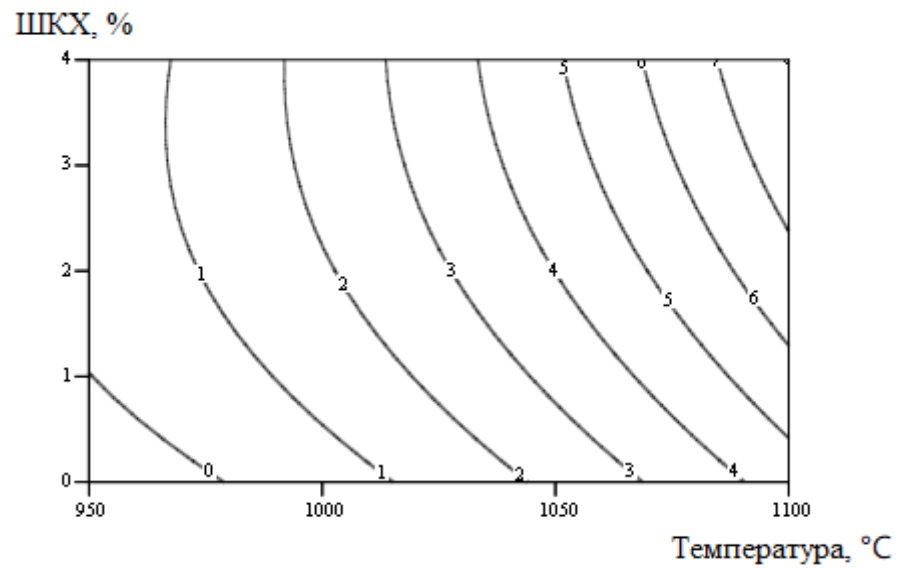


Рисунок 25 – Зависимость воздушной линейной усадки керамического черепка от количества добавки ШКХ

Из графика на рисунке 25 видно, что количество добавки практически не влияет на усадку. Это связано с тем, что при температуре 105 °С, не происходит никаких новообразований и расплавов, а лишь удаляется несвязанная вода.

На рисунке 26 представлена зависимость огневой линейной усадки керамического черепка от температуры обжига и количества ШКХ. По оси X видим значительное увеличение усадки. Это связано с тем, что увеличивается температура обжига, а, значит, образуется большое количество стеклофазы. Оно обеспечивает спекание. С физической стороны действие стеклофазы характеризуется усадкой изделия.



$$L_o = 82,76 - 0,193 \cdot x - 3,42 \cdot y + 0,00011 \cdot x^2 - 0,111 \cdot y^2 + 0,0043 \cdot x \cdot y,$$

$$F=2,993$$

Рисунок 26 – Зависимость огневой усадки керамического черепка от температуры обжига и количества добавки ШКХ

## ВЫВОДЫ ПО П. 3.2

1. По построенным зависимостям на основании проведенного двухфакторного эксперимента получено, что наибольшая прочность сжатия достигается при дозировке добавки ШКХ 1,5 %. При этом обеспечивается рост прочности при изгибе на 20 – 30 %.

2. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа установлено, с увеличением температуры образуется большее количество расплава, который заполняет свободное пространство в структуре черепка. В результате получается более плотная, однородная система. С увеличением количества добавки ШКХ изменения являются менее значительными, однако добавка обладает флюсующим действием и также повышает количество стеклофазы.

3. Выявлено действие добавки ШКХ на глиняное сырье в процессе обжига. Водорастворимые соли добавки с повышением температуры оказывают на шихту флюсующее действие: способствуют раннему образованию расплава и более полному спеканию, это приводит к упрочнению стенок пор. При температурах выше 1100 °С добавка дополнительно обладает минерализующим действием, несколько ускоряя формирование муллита, что повышает прочность матрицы на изгиб. При обжиге при невысоких температурах (до 1000 – 1050 °С) добавка не оказывает значимого влияния на свойства из-за того, что положительный эффект от флюсующего действия нивелируется дополнительным капиллярообразованием из-за удаления газо- и парообразных продуктов термического распада добавки.

4. Порометрия показала, что структура керамического черепка при введении добавки при температурах выше 1050 °С формируется более однородной, спекшейся с малым количеством открытых пор, что будет способствовать повышению морозостойкости и долговечности керамических стеновых материалов.

## 4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

### 4.1 БЖД человека

Основным документом, регламентирующим в России действия по охране труда, является "Законодательство Российской Федерации", в котором ответственность за безопасность рабочей деятельности лежит на работодателях, профессиональных союзах и исполнительной власти. Приоритетом всех действий в данном направлении является защита жизни и здоровья работников относительно результатов производственной деятельности предприятий.

Основные вредные производственные факторы на производстве стеновой керамики:

- крупное производственное оборудование;
- высокая температура некоторых рабочих зон;
- естественное освещение;
- уровень шума;
- запыленность.

Наиболее важный фактор в границах проеденного исследования является интенсифицирование процессов запыленности и загрязненности рабочих зон. В процессе применения угольных добавок повышается запыленность в шихтозапасниках, при использовании отходов – ШКХ возможно выделение летучего хлора при обжиге изделий.

Пределы допустимых концентраций вредных веществ в рабочей зоне:

- для глинистого сырья ПДК = 4 мг/м<sup>3</sup>;
- для добавки угля ПДК = 2 мг/м<sup>3</sup>;
- для добавки ШКХ ПДК = 1 мг/м<sup>3</sup>.

Производственная пыль от измельченной шихты и угля высокодисперсна и нерастворима, следовательно, может оседать в легких

человека, становясь причиной заболеваний легких. Для регулирования данного вредного фактора необходимо предусмотреть системы вентилирования, регулярную уборку производственных помещений.

Хлор является токсичным и раздражающим компонентом для организма человека. В первую очередь подвержены опасности глаза и органы дыхания, также оказывает воздействие на нервную систему человека. При работе с повышенными концентрациями хлора необходима дополнительная защита легких фильтрующими масками.

Для поддержания общих санитарно-гигиенических норм в производственных помещениях необходимо устройство вентиляционных систем. Важно предусмотреть наличие систем охлаждения и кондиционирования воздуха опасных рабочих зон. Системы кондиционирования включают в себя насосы, вентиляторы, воздуховоды, расположение которых должно быть выбрано исходя из характеристик производственных помещений для устранения застоев воздушных масс в пространстве.

Обязательно устройство местной принудительной вентиляции печи обжига для удаления летучего хлора. Вытяжная вентиляция также необходима на местах приготовления глиняной массы и около смесителей (при их загрузке), возможно использование вспомогательных вентиляционных блоков. Оптимальным вариантом для очистки воздуха от пыли является использование двухступенчатых систем, состоящих из вентиляторов и связанных с ними коллекторами циклонов для удаления пыли из воздушной массы.

#### 4.2 Защита окружающей среды

В уральском регионе существует проблема скопления многотоннажных отходов и шлакоотвалов, отравляющих окружающую среду. Решения по применению отходов в качестве вторичного сырья не воплощаются в действительности [25].



Угольная пыль, применение которой возможно в качестве улучшающей свойства добавки, является загрязнителем атмосферы.

Шлакоотвалы производства карналлитовых хлораторов ОАО "Солекамский магниевый завод" Пермского края образуются в процессе глубокого обезвоживания расплава обогащенного карналлита. Шламы являются техногенным не утилизируемым отходом, сосредоточенным в шламохранилище, достигающем в настоящее время мощности в 500 млн. т., а ежегодный прирост ШКХ составляет 10 – 14 тыс. т. в год. Данные скопления по результатам исследований химического и радионуклидного составов являются стабильными образованиями, но высокое содержание в них оксидов и хлоридов магния под воздействием природных условий приводит к выщелачиванию магния и загрязнению подземных вод солями.

Использование пылевидных отходов и не утилизируемых техногенных соединений снижает нагрузку на окружающую среду. Также возможность использование более доступного сырья с применением добавок избавляет от необходимости дальних транспортировок качественной глины, что снижает количество вредных выбросов грузового автотранспорта в пределах региона.

#### ВЫВОДЫ ПО П.4

1. В настоящее время безопасность жизнедеятельности человека, а также снижение техногенной нагрузки на окружающую среду являются приоритетными направлениями развития промышленного комплекса Российской Федерации.

2. Применение в качестве добавок угля и шламов карналлитовых хлораторов создает необходимость повышения требований к качеству рабочего пространства в цехе, современного оборудования по очистке и аспирации воздушных пространств. Соблюдение несложных требований и контроль состояния рабочих мест обеспечат заданный уровень безопасности на предприятии.

3. Применение отходов в качестве добавок является оптимальным решением проблем необходимости использования качественного исходного сырья, т.к. расширяет возможную сырьевую базу. Тем самым достигается двойной экологический эффект, во-первых, экономия дефицитной качественной глины, во-вторых, утилизация существующих отходов.

## 5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В настоящее время существует острая необходимость в широком спектре качественной продукции, удовлетворяющей современным требованиям эксплуатации строительных объектов, также отвечающей требованиям рынка [7].

Спрос и предложение стабильно увеличиваются на рынке отечественной строительной керамики. При этом растут и требования к прочности, морозостойкости, теплоизоляционным свойствам и воздухопроницаемости изделий, обеспечивающим комфорт внутреннего климата здания и исключающим дополнительные затраты на отделку, ремонт помещений. Ценообразование стеновой керамики учитывает влияние огромного количества факторов, основные из них – это технические характеристики и территориальная доступность, не менее важны и социально-экономические критерии – индивидуальное ценообразование в зависимости от объемов потребления, возможность обеспечения доставки, климатические ограничения, государственное регулирование и т.д.

Наиболее существенное влияние на ценообразование стеновой керамики оказывает характеристики сырьевой базы предприятия и общая энергоемкость производства.

Наиболее нестабильный фактор, влияющий на цену продукта – высокая стоимость перевозки. В отрасли строительных материалов она может достигать до 150 % стоимости продукта. В России с ее огромной территорией транспортные услуги могут различаться по стоимости до 10 раз в зависимости от региона страны.

Следующий критерий ценообразования керамического кирпича – цена энергоресурсов. По данным [8] энергозатраты составляют более 40 % стоимости стеновой керамики.

Для максимального экономического эффекта со стороны технологии необходимо снижать влияния двух вышеперечисленных факторов. При строительстве большинства предприятий в прошлом данные задачи были

решены привязкой производств к собственным карьерам в пределах легкой территориальной доступности. Именно близость сырьевой базы предприятия решает проблемы транспортирования и высокое качество глины снижает энергозатраты на спекания для получения необходимых свойств.

Сырьевой потенциал нашего региона представлен многими видами минерального сырья, но в настоящее время высокая степень потребления и рост экономики приводит к необратимому истощению "привычных" природных ресурсов, наиболее подходящие для классической технологии запасы спекающейся "жирной" глины истощаются.

При этом на Южном Урале скопилось огромное количество отходов сталеплавильных и химических производств, которые можно использовать в качестве регуляторов качества исходного минерального сырья.

С 2013 года в России запущена отраслевая программа "Отходы", ставящая приоритетом рациональность использования природных ресурсов. Необходимо обеспечить соответствие темпов экономического развития темпам восстановления природных ресурсов [9]. Медленно развитие в этом направлении обусловлено недостаточным пониманием и недостаточной изученностью адаптивности технологий.

В процессе написания исследовательской работы выявлено, что использование угля и шламов карналлитовых хлораторов снижает энергоемкость производства и повышает качество сырья с технологической точки зрения.

*Возможность использования менее качественного сырья - как залог экономического эффекта.*

Чистое каолиновое сырье имеет цену в 1,5 – 2 раза выше, чем более загрязненное монтмориллонитовое сырье. При использовании добавки ШКХ за счет снижения температуры спекания, эвтектического эффекта в 1,5 раза улучшается степень спекания шихты. Данный эффект позволяет использовать более бедное и дешевое сырье наряду с привычной каолиновой глиной с экономией на сырье до 40 %.

### *Снижение энергоемкости*

Использование добавок снижает температуру на 50 – 100 °С, что снижает себестоимость керамики на 4 – 5 %.

### *Снижение затрат на транспортные услуги*

Истощение карьеров, к которым были привязаны производства при строительстве, приводит к необходимости организации перевозок сырья с более труднодоступных мест добычи. В то время как объемы запасов неспекающегося сырья сохраняются в более доступном территориальном плане. Данный экономический эффект позволяет экономить до 20 – 30 %.

### *Повышения требований к строительным материалам*

В строительной области сейчас существует две основных тенденции, во-первых, в процессе освоения северных территории России увеличивается спрос на качественные морозостойкие материалы. во-вторых, в гражданском домостроении развивается необходимость достижения комфортного внутреннего климата. Достижение требований по морозостойкости и теплоизоляционным характеристикам требует преобразования подхода к технологии керамических материалов, достижимый с помощью применения добавок.

Использование отходов расширит сырьевую базу нашего региона, решит часть экологических проблем утилизации неперерабатываемого сырья и использования вторичного сырья, увеличит степень экономии основных сырьевых ресурсов и снизит энергоемкость производства стеновой керамики, что отвечает требованиям современной экономики.

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что задачу повышения эксплуатационных характеристик стеновой керамики, в т.ч. морозостойкости, можно решить путем направленного формирования структуры керамического черепка с помощью изменения состава шихты и оптимизации технологических параметров производства. Для этого целесообразно вводить в шихту добавки флюсующего, минерализующего действия, а также порообразующих добавок.

2. Установлено, что добавка каменноугольной пыли является регулятором поровой структуры: выгорая, добавка оставляет после себя незаполненные пространства сферической формы – поры. Теплота экзотермической реакции при сгорании угля идет на увеличение количества расплава вокруг пор, уменьшая их до размеров 0,1 мкм, т.е. формируются "безопасные" поры с точки зрения формирования морозостойкой структуры.

3. Выбрана оптимальная концентрация углесодержащей добавки, равная 4 %, обеспечивающая повышение морозостойкости стеновой керамики минимум на 2 марки при снижении максимальной температуры обжига на 50 – 100 °С.

4. Выявлено действие добавки ШКХ на глиняное сырье в процессе обжига. Водорастворимые соли добавки с повышением температуры оказывают на шихту флюсующее действие: способствуют раннему образованию расплава и более полному спеканию, это приводит к упрочнению стенок пор. При температурах выше 1100 °С добавка дополнительно обладает минерализующим действием, несколько ускоряя формирование муллита, что повышает прочность матрицы на изгиб.

5. Определена оптимальная дозировка добавки ШКХ, составляющая 1,5 %. При этом обеспечивается рост прочности при изгибе на 20 – 30 %. Структура керамического черепка при введении ШКХ при температурах выше 1050 °С формируется более однородной, спекшейся с малым

количеством открытых пор, что будет способствовать повышению морозостойкости и долговечности керамических стеновых материалов.

6. Применение отходов в качестве добавок является оптимальным решением проблем необходимости использования качественного исходного сырья, т.к. расширяет возможную сырьевую базу. Тем самым достигается двойной экологический эффект, во-первых, экономия дефицитной качественной глины, во-вторых, утилизация существующих отходов промышленности.

7. Положительный экономический эффект от введения предлагаемых добавок достигается за счет возможности частичной или полной замены каолинового дорогостоящего сырья на неспекающуюся глину; снижения энергоемкости производства за счет работы добавок как интенсификаторов спекания; снижения затрат на транспортировку сырья; возможности производства высококачественного материала, отвечающего современным требованиям к долговечности стеновых керамических материалов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абдрахимов, В.З. Фазовый состав керамических изделий на основе отходов горючих сланцев, углеобогащения, нефтедобыче и золошлаковых материалов / В.З. Абдрахиов, Е.С Абдрахимова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013 г. – Т. 15. – № 4. – С. 82–95.
2. Кондратенко, В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств / В.А.Кондратенко – М.: Композит, 2005. – 512 с.
3. Августинник, А.И. Керамика / Л., – 2-е изд., перераб. и доп. – Стройиздат (Ленингр. отд-ние), 1975. – 592 с.
4. Горгодзе, Г.А. Кристаллообразование в модифицированных кристаллических структурах / Г.А. Горгодзе, Г.А. Зимакова // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 5. – С. 92–95.
5. Устиченко, В.А. Огнеупоры на основе плавленного муллита / Н.В Питак., А.А. Коровянская // Огнеупоры. – 1986. С. 14–18.
6. BS 6699:1992. Specification for ground granulated blastfurnace slag for use with Portland cement. – BSI, 1992. – 20 pages.
7. Кашук, И.В. Региональные аспекты формирования цены при комплексной оценке сырья для производства строительной керамики / И.В. Кашук // Вестник ТГПУ. Серия «Гуманитарные науки (Экономика, право)». – 2007. Вып. 9. – С. 28-30.
8. Бурученко, А.Е. Возможность использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов / А.Е. Бурученко // Вестник Технические и физико-математические науки. Строительное материаловедение и производство. – 2013. – С. 7–14.
9. ГОСТ 530 – 2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия. М.: Стандартиформ, 2013. – 28 с.
10. Вакалова, Т.В. Управление процессами фазообразования и формирование структуры и функциональных свойств алюмосиликатной



керамики.: дис. на соискание ученой степени докт. техн. наук / Т.В. Вакалова.  
– Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 42 с.

11. Беркман А.С., Структура и морозостойкость стеновых материалов / А.С. Беркман, И.Г. Мельникова. – М.: Госстройиздат (Ленингр. отд-ние), 1962. 166 с.

12. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов. – М.: Metallurgia, 1985. – 504 с.

13. Okada, K. The process of formation of mullite, mullite and composite materials based / K. Okada, N. Otsuka II Proc. Int. Conf. Mullite. – Tokyo: Westville, 1987. 375–378 p.

14. Устиченко, В.А. Формирование муллита и его свойства / В.А. Устиченко, Н.В. Питак, В.С. Шаповалова // Огнеупоры. – 1990. – № 7. – С. 19–24.

15. Пащенко, А.А. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.

16. Баринаова, Л.С. Промышленность строительных материалов неотъемлемая часть строительного комплекса Российской Федерации / Л.С. Баринаова, В.В. Миронов, К.Е. Тарасевич // Строительные материалы. – 2000. – № 8. – С. 4–7.

17. Баринаова, Л.С. Состояние и перспективы развития промышленности строительных материалов / Л.С. Баринаова // Строительные материалы. 1999. – № 9. – С. 3–6.

18. Стрелов, К.К. Образование муллита короткопризматической, изометричной формы и его влияние на огнеупорность и износ шамотных изделий / К.К. Стрелов, Т.Ф. Райченко // Огнеупоры. 1961. – № 9. – С. 431–436.

19. Высокотемпературная химия силикатов и окислов / под. ред. Э.К. Келера. – Труды Третьего Всесоюз. совещ. – Л: Наука, 1972. – 211 с.

20. Синтез минералов / В.Е. Хаджи, Л.И. Цинобер, Л.М. Штеренлихт и др. – М.: Недра, 1987. – Т 2. – С. 140–142.

21. Будников, П.П. Обжиг фарфора / П.П. Будников, Х.О. Геворякин. – М.: Стройиздат, 1972. – 346 с.

22. ГОСТ 32026 – 2012. Сырье глинистое для производства керамзитовых гравия, щебня и песка. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 31 с.

23. Веревкин, К.А. Керамический лицевой кирпич на основе высокожелезистых глин редуцированного обжига: дис. на соискание степени канд. техн. наук: / К.А. Веревкин. – Ростов –на-Дону: ФГБОУ ВПО Южно-Российский государственный технический универ., 2011. – 23 с.

24. Гладышев, Н.Г. Теория и исследование рециклинга в технопарковых кластерах обращения с отходами / Н.Г. Гладышев // Экология и промышленность России. – 2011. – № 3. С. 42–44.

25. Гладышев, Н.Г. Обращение с отходами. Организационно-технические решения / Н.Г. Гладышев // Экология и промышленность России. – 2007. – № 9. С. 28 – 31.

26. Липнов, И.Н. Комплексная переработка магнийсодержащих шламов в высоколиквидные материалы. Часть 2. Получение оксида магния и карналлита из техногенного сырья / И.Н. Липунов, И.Г. Первова, А.Ф. Никифоров // Металлург. – 2015. Т. 4, № 4. С. 11 – 15.

27. Салахов, А.М. Совершенствование технологии производства строительной керамики и расширение номенклатуры изделий / А.М. Салахов, В.П. Морозов, Г.Р. Туктарова // Стекло и керамика – 2005. – № 3. – С. 18–24.

28. Nguyen, L.H. Influence of the volume fraction and the nature of fine lightweight aggregates on the thermal and mechanical properties of structural concrete / L.H. Nguyen, A.L. Beaucour, S. Ortola, A. Noumowé // Constr. Build. Mater. (51) – 2014. P. 121–132.

29. Kemethmüller, S. Quantitative analysis of crystalline and amorphous phases in glass–ceramic composites like LTCC by the Rietveld method / A. Roosen // J. Am. Ceram. Soc. 89 (8) – 2006. – P. 2632–2637.

30. Erol, M. Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization / S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu // Chem. Eng. J. 132 – 2007. P. 335–343.

31. Ke, Y. Influence of volume fraction and characteristics of lightweight aggregates on the mechanical properties of concrete / A.-L. Beaucour, S. Ortola, H. Dumontet, R. Cabrillac, R. Constr. Build. Mater. 23 – 2009. P. 2821–2828.

32. Никифорова, Э.М. Влияние реологических свойств минерализаторов на процессы превращений кремнезема / Э.М. Никифорова, А.И. Никифоров // Перспективные материалы: материалы Всерос. науч.-техн. конф. – 2001. – Вып. 7. – С. 72–75.

33. Никифорова, Э.М. Эффективность действия минерализующих добавок / Э.М. Никифорова, А.И. Ефимов // Строительные материалы. – 1984. – № 7. – С. 24–25.

34. Никифорова, Э.М. Минерализаторы в керамической промышленности / Э.М. Никифорова // Красноярск: Гос. ун-т цв. металлов и золота. – 2004. – 108 с.

35. Полубояринов, Д.Н. Справочник по производству строительной керамики / Д.Н. Полубояринов. – М.: Стройиздат, 1961. – 629 с.

36. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.

37. Горшков, В.С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства / В.С. Горшков. – М.: Стройиздат, 1994. – 564 с.

38. Салахов, А.М. Стекло и керамика / А.М. Салахов, Г.Р. Туктарова, В.П. Морозов. – М.: Стройматериалы, 2005. – С. 25–28.

39. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат, 1967. – 237 с.

40. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гистлинг. – М.: Госстрой издат, 1971. – 487с.

41. Куколев, Г.В. Интенсификация спекания фаянсовых масс с помощью комбинированных добавок / Г.В. Куколев, Е.Д. Лисовая // Стекло и керамика. – 1963. – № 4. – С. 20–21.

42. Будников, П.П. Исследование влияния малых добавок на кинетику процесса мулитообразования при пониженных температурах / П.П. Будников, Т.И. Кешишян, А.В. Волкова // ЖПХ. – 1963. – Т. 36, вып. 5. – С. 1064–1068.

43. Kim, J. Cure kinetic model, heat of reaction, and glass transition temperature of AS4/3501-6 graphite-epoxy prepregs / J. Kim, T.J. Moon, J.R. Howell // J. Compos. Mater. 36 (21) – 2002. – P. 2479–2498.

44. Selladurai, M. Synthesis, thermal and mechanical properties of modified PMR/carbon fiber composites / M. Selladurai, P.R. Sundararajan, M. Sarojadevi // Chem. Eng. J. 203 – 2012. – P. 333–347.

45. Francis, A.A. Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass / A.A. Francis, R.D. Rawlings, R. Sweeney, A.R. Voccaccini. // J. Non-Cryst. Solids 333 – 2004. – P. 187–193.

46. Fenelonov, V.B. The properties of cenospheres and the mechanism of their formation during high-temperature coal combustion at thermal power plants / V.B. Fenelonov, M.S. Mel'gunov, V.N. Parmon // Kona Powder Part. J. 28 – 2010. – P. 189–208.

47. Erol, M Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization / M. Erol, S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu // Chem. Eng. J. 132 – 2007. – P. 335–343.

48. ГОСТ 21216–2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2015. – 40 с.

49. ГОСТ 9169 – 75. Сырье глинистое для керамической промышленности. Издание с изменениями № 1, 2, 2001. – М.: Издательство стандартов, 2001. – 7 с.

50. ТУ 1916 – 109 – 71 – 2000. Графит искусственный измельченный.

51. ГОСТ 23732 – 2011. Вода для бетонов и строительных растворов. – М.: Стандартиформ, 2012. – 12 с.

52. ГОСТ 3351 – 74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности (с Изменением № 1). – М.: Стандартиформ, 2010. – 8 с.

53. ГОСТ 7025 – 91. Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. – М.: Стандартиформ, 2006. – 10 с.

54. ГОСТ 8462 – 85. Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 7 с.

55. ГОСТ379-2015. Кирпич, камни, блоки и плиты перегородочные силикатные. Общие технические условия. – М.: Стандартиформ, 2015. – 22 с.

56. Садунас, А.С. Морозостойкость стеновых керамических изделий и скоростные методы ее определения / А.С. Садунас. –М.: ВНИИЭСМ, 1979. – 57 с.

57. Математическое планирование эксперимента: учебно-методическое пособие – Е.В. Кузнецова. –Пермь: Перм. гос. техн. Ун-т, 2011. – 35 с.

