

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ГЛИН ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*К.Д. Владимиров, А.О. Критинина, П.И. Сараева, Т.Н. Черных*  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В статье описаны общие закономерности влияния химического состава глинистого сырья на качество производимой строительной керамики. Также доказано значение минералогии сырья для его соответствующего применения в производстве строительных материалов. Изучена сырьевая база Челябинской области, выделены основные месторождения. При помощи рентгено-фазового, термического и химического анализа исследован минералогический состав глинистого сырья основных месторождений Челябинской области. С помощью рентгено-фазового анализа определен качественный минералогический состав исследуемых проб. По полученным данным термического анализа с помощью стехиометрических уравнений посчитано количество основного глинистого минерала – каолинита, а также выделена температура кристаллизации муллита. При помощи химического анализа найдены количества примесных оксидов. Не выявлено прямой зависимости температуры получения муллита от его количественного содержания в сырье, что доказывает необходимость знания не только минералогии, но и структуры сырья.

На основе полученных данных были сделаны выводы о разнообразии состава глин, представленных в регионе, об индивидуальности подхода к технологии переработки глин при производстве изделий строительной керамики и о необходимости разработки системы управления свойствами керамических изделий, основанной на понимании состава и структуры глинистого сырья.

*Ключевые слова:* глины, минеральный состав глин, каолинит, монтмориллонит, иллит, гидрослюда.

### Введение

Глины и глинистые минералы признаны материалами XXI века [1]. Строительные материалы на основе глинистого сырья обладают высокими эксплуатационными и декоративными свойствами, что сделало их востребованными на протяжении всей истории строительства. В настоящее время к керамическим строительным материалам предъявляются все более высокие технические требования, которые можно обеспечить только всесторонне изучив глины, из которых они производятся, и научившись управлять их свойствами [2].

В Челябинской области производство керамических строительных материалов находится на довольно высоком уровне. В регионе выпускаются все виды керамического кирпича и камней, предусмотренные ГОСТ 530–2012, керамическая плитка. Этим занимаются несколько местных промышленных предприятий (ООО «КЕММА», ООО «УРАЛГЛАВКЕРАМИКА», ООО Завод керамический «Снежинск» и др.).

Глина является главным, а иногда и единственным компонентом керамических масс при производстве керамических строительных материалов [3]. При выборе технологической схемы производства учитываются химический и минералогический состав глинистого сырья, так как это напрямую влияет на параметры производственного процесса и свойства готовой продукции. Кроме того, необходимым также является оценка пластично-

сти, содержания тонкодисперсных фракций, усадки, водопоглощения, плотности, прочности керамического черепка и др. [4].

При производстве керамических строительных материалов в основном используется легкоплавкое глинистое сырье (глины, суглинки, аргиллиты, сланцевые глины, лессы и т. д.), реже – тугоплавкие и огнеупорные. Тугоплавкие и огнеупорные глины чаще используются в качестве пластифицирующих добавок и получения декоративного керамического черепка светлых тонов [5]. Глины часто являются полиминеральным сырьем и согласно ГОСТ 9169 делятся по минеральному составу на 7 групп [6], при этом классификация основана на сочетании в глинах 3 основных глинистых минералов:

– *монтмориллонита* (монтмориллонит –  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ , бейделлит, нонтронит) [5, 7]. Глинам монтмориллонитовой группы присущи высокие сорбционные свойства, пластичность и способность к набуханию при увлажнении [3], что влечет повышенную усадку и чувствительность к сушке исходного сырья;

– *каолинита* (каолинит, диксит, накрит –  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) [5, 7]. Каолинитовые глины зачастую светлые, чаще белые, пластичные, плотные, с повышенной огнеупорностью, плохо присоединяющие воду [3]. Также они отличаются пониженной чувствительностью к сушке. После обжига, как правило, обладают повышенной прочностью;

## Строительные материалы и изделия

– гидрослюд (иллит –  $K_2O \cdot MgO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ , вермикулит) [5, 7]. Эти глины легкоплавки (огнеупорность 1100–1150 °С), среднепластичны, чувствительны к сушке [3].

По химическому составу пригодным для производства строительной керамики, является глинистое сырье, содержащее 53...81 %  $SiO_2$ , 7...23 %  $Al_2O_3$ , 2,5...8 %  $Fe_2O_3$ , до 15 %  $CaO$ . Вредными примесями считается содержание в большом количестве крупных включений  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ . Крайне нежелательным является повышенное содержание  $SO_3$  (свыше 2 %), водорастворимых солей щелочных (до 4...5 %) и щелочноземельных (до 2 %) металлов [8]. Повышенное содержание вредных примесей может привести к получению готовых изделий с дефектами, вплоть до невозможности их применения в строительстве.

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.

В связи с этим целью исследований являлась оценка особенностей состава и свойств глин Челябинской области для их рационального применения в строительной керамике. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи: оценить минералогический и химический состав глин Челябинской области; дать комплексную оценку изученным глинам для их применения в строительной керамике.

### Объект и методы исследования

Объектом исследования выбрано глинистое сырье месторождений, наиболее востребованных у южно-уральских производителей керамических строительных материалов:

- глина Березовского месторождения;
- глина месторождения Ключи;
- глина Северо-Круглянского месторождения;
- глина Нижне-Увельского месторождения (марка НУК улучшенная);
- Каолин-сырец Полетаевского месторождения;
- глина Северо-Томинского месторождения;
- глина Южно-Сычевского месторождения;
- глина Берлинского месторождения.

Исследования глин проводили согласно ГОСТ 21216-2014 [9].

Комплексное определение минералогического состава включало рентгено-фазовый и термический анализ глин. При определении минералогического состава глинистой фракции пробы глинистого сырья пропускали через сито с сеткой № 0063. С помощью рентгено-фазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, модифицированном приставкой PDWin (рис. 1), определяли качественный минералогический состав. Типичная рентгенограмма приведена на рис. 2.



Рис. 1. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-3

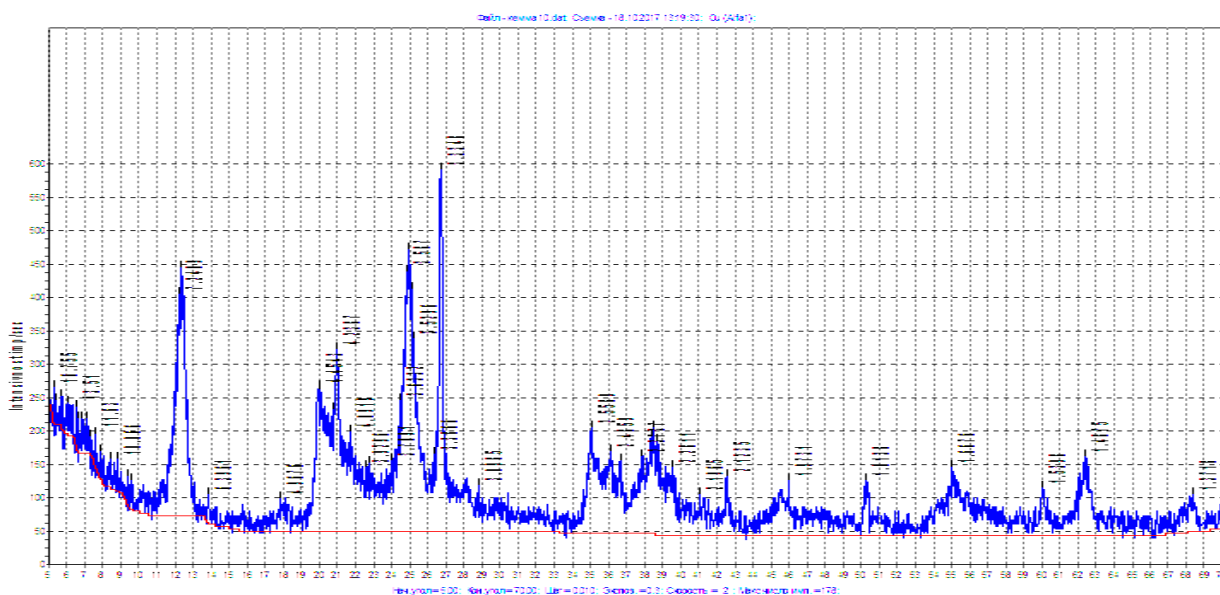


Рис. 2. Рентгенограмма глины Берлинского месторождения

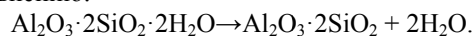
На приведенной рентгенограмме (рис. 2) отмечены отражения основного глинистого минерала: каолинита (с d/n 7,25; 4,45; 4,09; 3,57; 2,56; 2,48; 2,37; 1,99; 1,66; 1,54; 1,48 Å). В качестве примесей в пробе содержатся кварц (с d/n 4,24; 3,34; 2,28; 2,12; 1,97; 1,81; 1,66; 1,54; 1,37 Å) [10].

С помощью термического анализа на дериватографе STA409 PC Luxx (Netzsch) (рис. 3), подтверждали наличие соответствующих глинистых минералов и определяли их количество при помощи стехиометрических уравнений. Типичная дериватограмма приведена на рис. 4.

Полученная дериватограмма (рис. 4) подтверждает наличие в глине Берлинского месторо-

ждения основного глинистого минерала каолинита (эндоэффект, соответствующий дегидратации каолинита при 546,5 °С с потерями массы в интервале температур 420...630 °С и экзоэффект при 967 °С, относящийся к образованию муллита) [10].

Количество каолинита в данной пробе рассчитано по следующему стехиометрическому уравнению:



То есть при потере каолинитом воды в количестве 9,2 %, его содержание составит

$$m_{\text{каолинита}} = 266 \text{ г/моль} \cdot 9,2 \% / 36 \text{ г/моль} = 68 \%$$

Определение химического состава (содержание основных оксидов и потерь при прокаливании)



Рис. 3. Дериватограф STA 409 PC Luxx (Netzsch)

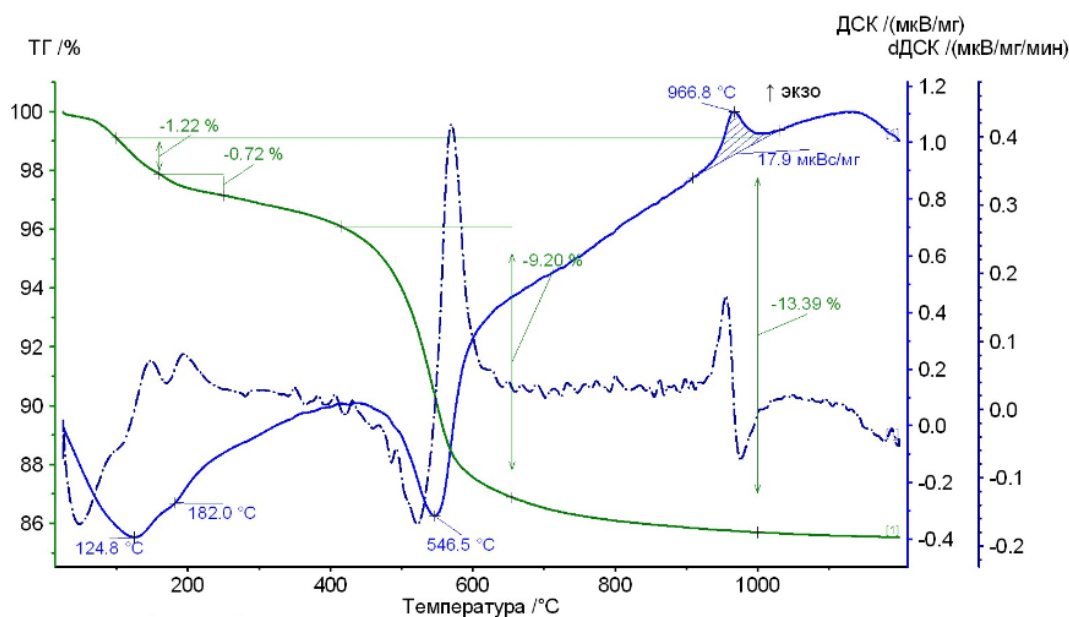


Рис. 4. Дериватограмма глины Берлинского месторождения

## Строительные материалы и изделия

проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Spectro Ciros Vision FVS12 (рис. 5).

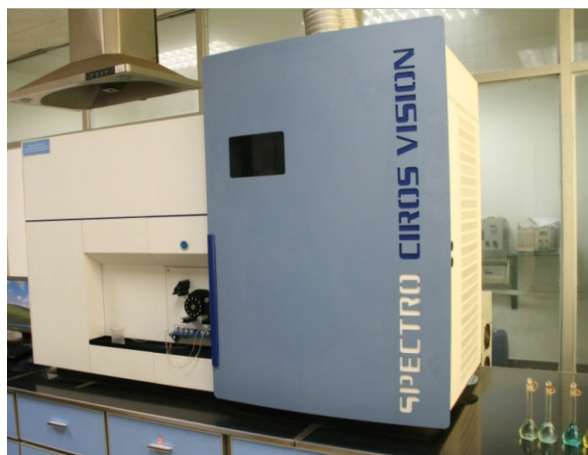


Рис. 5. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Spectro Ciros Vision FVS12

### Результаты исследований

Результаты рентгено-фазового анализа представлены в табл. 1.

Как видно из полученных результатов, глины Челябинской области имеют очень разнообразный минералогический состав, зачастую полиминеральный, сложенный различным сочетанием ми-

нералов. Из-за этого обстоятельства исследованные глины не являются взаимозаменяемыми и в каждом случае требуют индивидуального подхода к технологии их переработки.

В табл. 2 указано количественное содержание каолинита в пробах и температура экзoeffекта, соответствующего образованию муллита, полученных на основе анализа данных дериватографии.

Как видно из табл. 2, 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 экзoeffекта образования муллита также указывает на необходимость индивидуального подхода к технологии, в частности к обжигу, так как 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.

Косвенно наличие примесей можно оценить с помощью химического анализа, результаты которого представлены в табл. 3.

Таблица 1

### 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	–	–	–	+	+

Таблица 2

### Количественное содержание каолинита в глинах

№ п/п	Месторождение глин	Содержание каолинита, %	Температура экзoeffекта, 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 (НУ-Кулущенная)	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

Таблица 3

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 као- лин-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	14,71	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 табл. 3, можно утверждать о значительном разнообразии сырья по наличию примесных оксидов. Кроме того, при анализе табл. 2, 3 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.

#### Выводы

1. Глины Челябинской области крайне разнообразны по составу, что определяет различие в их свойствах. Установлено, что в регионе используются все виды групп глин по минеральному составу по ГОСТ 9169-75.

2. Различие в видах основных и примесных минералов приводит к необходимости индивидуального подхода к технологии переработки глин в керамические изделия, что может существенно усложнить технологический процесс.

3. Для рационального применения различных глин Челябинской области и достижения высоких технологических показателей необходима разработка системы управления свойствами керамических изделий, охватывающей все виды глин и основанной на понимании их состава и структуры.

#### Литература

1. Bergaya, F. *Developments in Clay Science. Vol. 5. Chapter 1 – General Introduction: Clays, Clay Minerals and Clay Science* / F. Bergaya, G. Lagaly. - India: Typeset by SPi Global, 2013. – pages 1-19. – ISBN: 978-0-08-100355-8.

2. Слепова, И.Э. *Оценка возможности использования глин месторождений Пензенской области для производства керамической продукции* /

И.Э. Слепова, Р.В. Тарасов, Л.В. Макарова // *Современные научные исследования и инновации. – 2014. – № 8. – Ч. 1 [Электронный ресурс]. – <http://web.snauka.ru/issues/2014/08/37211>*

3. Погрбенков, В.М. *Технология тонкой и строительной керамики. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 109 с.*

4. Пицц, И.В. *Технология керамики: учебно-методическое пособие по дисциплине «Технология керамики» для студентов специализации 1-48 01 01 09 «Технология тонкой, функциональной и строительной керамики» / И.В. Пицц. – Минск: БГТУ, 2006. – 82 с.*

5. Мороз, И.И. *Технология строительной керамики / И.И. Мороз. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ЭКОЛИТ, 2011. – 384 с.*

6. ГОСТ 9169-75. *Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация. – Взамен ГОСТ 9169-59; введен 1976-07-01. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 8 с.*

7. Bleam, W. *Soil and Environmental Chemistry. Second edition. Chapter 3. – Clay Mineralogy and Chemistry / W. Bleam. – India: Typeset by SPi Global, 2017. – P. 87–146. – ISBN: 978-0-12-804178-9.*

8. Вакалова, Т.В. *Перспективы расширения отечественной сырьевой базы строительной керамики за счет комплексного использования месторождений глинистого сырья / Т.В. Вакалова, В.М. Погрбенков, И.Б. Ревва // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 1(2). – С. 339–347.*

9. ГОСТ 21216-2014. *Сырье глинистое. Методы испытаний. – Взамен ГОСТ 21216-93; введен 2015-07-01. – М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Стандартинформ, 2015. – 40 с.*

10. Горшков, В.С. *Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.*

**Владимиров Константин Дмитриевич**, аспирант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kvlad74@gmail.ru

**Критинина Александра Олеговна**, магистрант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), Aleksandra-krit@yandex.ru

**Сараева Полина Игоревна**, магистрант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), mspolly22@mail.ru

**Черных Тамара Николаевна**, доктор технических наук, зав. кафедрой «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), chernykhtn@susu.ru

*Поступила в редакцию 14 марта 2018 г.*

---

DOI: 10.14529/build180208

## CHARACTERISTICS OF THE CLAY OF THE CHELYABINSK REGION FOR THE PRODUCTION OF CERAMIC BUILDING MATERIALS

*K.D. Vladimirov, kvlad74@gmail.ru*

*A.O. Kritinina, Aleksandra-krit@yandex.ru*

*P.I. Saraeva, mspolly22@mail.ru*

*T.N. Chernykh, chernykhtn@susu.ru*

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

The article describes general regularities of the impact of the clay raw materials chemical composition on the quality of construction ceramics. Mineral composition of raw materials is the importance factor for its appropriate application in the production of building materials. The raw material base of the Chelyabinsk region has been studied, the main deposits have been identified. The mineralogical composition of the clay raw materials of the main deposits of the Chelyabinsk region has been studied with the help of X-ray phase, thermal and chemical analysis. With the help of X-ray phase analysis, the qualitative mineralogical composition of the samples has been determined. According to the obtained thermal analysis data, the quantity of basic clay mineral (kaolinite) is counted with the help of stoichiometric equations, and the crystallization temperature of mullite is identified. The quantities of impurity oxides have been found by means of chemical analysis. Direct dependence of the mullite production temperature on its quantity in raw materials has not been revealed. Therefore, the need for knowledge about the structure of raw materials is important.

On the basis of the data obtained, conclusions were drawn on the diversity of the clay composition presented in the region, the individual approach to clay processing technology in the production of building ceramics and the need to develop a control system for the properties of ceramic products based on understanding the composition and structure of clay raw materials.

*Keywords: clays, mineral composition of clays, kaolinite, montmorillonite, illite, hydromica.*

### References

1. Bergaya F., Lagaly G. *Developments in Clay Science*. Vol. 5. Chapter 1. General Introduction: Clays, Clay Minerals and Clay Science. India: Typeset by SPi Global, 2013, pp. 1–19. ISBN: 978-0-08-100355-8.

2. Slepova I.E.H., Tarasov R.V., Makarova L.V. [Assessment of the possibility of using clay deposits in the Penza region for the production of ceramic products]. *Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovacii* [The modern scientific research and innovations]. 2014, no. 8. CH. 1 [Electronic resource]. <http://web.snauka.ru/issues/2014/08/37211>

3. Pogrebenkov V.M. *Tekhnologiya tonkoy i stroitel'noy keramiki* [Technology of fine and building ceramics]. Tomsk: TPU Publ, 2005. 109 p.

4. Pishch I.V. *Tekhnologiya keramiki: uchebno-metodicheskoye posobiye po distsipline «Tekhnologiya keramiki» dlya studentov spetsializatsii 1-48 01 01 09 «Tekhnologiya tonkoy, funktsional'noy i stroitel'noy keramiki»* [Technology of ceramics: teaching and methodological manual on the disciplina “Ceramics technology” for students of specialization 1-48 01 01 09 “Technology of fine, functional and construction ceramics”] Minsk: BSTU, 2006. 82 p.

5. Moroz I.I. *Tekhnologiya stroitel'noy keramiki* [Technology of building ceramics]. 3rd edition Redesigned and updated. Moscow: EKOLIT, 2011. 384 p.

6. GOST 9169–75. Syr'ye glinistoye dlya keramicheskoy promyshlennosti. Klassifikatsiya. Vzamen GOST 9169-59; vveden 1976-07-01 [State Standard 9169–75. Raw clay for the ceramic industry. Classification. In exchange for GOST 9169-59; introduced on 1976-07-01]. Moscow, Standartinform Publ., 2001. 8 p.

7. Bleam W. *Soil and Environmental Chemistry*. Second edition. Chapter 3. Clay Mineralogy and Chemistry. India: Typeset by SPi Global, 2017, pp. 87–146. ISBN: 978-0-12-804178-9.

8. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Revva I.B. [The prospects of expansion of a domestic source of raw materials of structural ceramics due to complex use of fields of clay raw materials]. *Vestnik nauki Sibiri* [Messenger of science of Siberia]. 2012, № 1(2), pp. 339–347.

9. GOST 21216-2014. Syr'ye glinistoye. Metody ispytaniy. Vzamen GOST 21216-93; vveden 2015-07-01 [Raw clay. Test methods. Instead of GOST 21216-93; introduced on 2015-07-01]. Moscow: Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification; Moscow, StandardInform, 2015. 40 p.

10. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Saveliev V.G. *Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv: uchebnoye posobiye* [Methods of physical and chemical analysis of binders: Textbook]. Moscow, High School, 1981. 335 p.

Received 14 March 2018

---

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Особенности состава глин Челябинской области для производства керамических строительных материалов / К.Д. Владимирова, А.О. Критинина, П.И. Сараева, Т.Н. Черных // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 57–63. DOI: 10.14529/build180208

#### FOR CITATION

Vladimirov K.D., Kritinina A.O., Saraeva P.I., Chernykh T.N. Characteristics of the Clay of the Chelyabinsk Region for the Production of Ceramic Building Materials. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2018, vol. 18, no. 2, pp. 57–63. (in Russ.). DOI: 10.14529/build180208

---