

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



КОТЛЯР АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ

**КЛИНКЕРНЫЙ КИРПИЧ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ
НА ОСНОВЕ АРГИЛЛИТОПОДОБНЫХ ГЛИН И АРГИЛЛИТОВ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание учёной
степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент Козлов Александр
Владимирович

Ростов-на-Дону – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Состояние вопроса, аналитический обзор, цель и задачи исследований ...	12
1.1. История производства и значение клинкерного кирпича в современном строительстве	13
1.2. Классификация и требования к клинкерному кирпичу	14
1.3. Сырьевые материалы для производства клинкерного кирпича	19
1.3.1. Требования к глинистому сырью	20
1.3.2. Добавочные материалы	23
1.4. Современные технологии производства керамического кирпича	26
1.5. Краткая характеристика аргиллитоподобных глин и аргиллитов	35
1.5.1. Происхождение аргиллитоподобных глин и аргиллитов	38
1.5.2. Химико-минералогический состав	40
1.5.3. Распространённость и типы месторождений	42
1.6. Рабочая гипотеза, цель и задачи исследований	49
2. Выбор объектов и методы проведения исследований.....	50
2.1. Структурно-методологическая схема проведения исследований	50
2.2. Обоснование и выбор сырьевых материалов	51
2.3. Методики проведения исследований	54
2.3.1. Изучение химико-минералогического состава	55
2.3.2. Лабораторно-технологические испытания	56
2.4. Методология математического планирования экспериментов	57
3. Вещественный состав, структура и керамические свойства аргиллитоподобных глин и аргиллитов	60
3.1. Химико-минералогический состав и структурные особенности	60
3.1.1. Химический состав	60
3.1.2. Минералогический состав	68
3.1.3. Структурно-физические особенности	77
3.2. Дообжиговые керамические свойства	81
3.2.1. Крупнозернистые включения	82

3.2.2. Содержание тонкодисперсных фракций	83
3.2.3. Пластичность	90
3.2.4. Формовочная влажность, воздушная усадка и сушильные свойства	93
3.2.5. Связующая способность	97
3.3. Обжиговые свойства	97
3.3.1. Огнестойкость	99
3.3.2. Предел прочности при сжатии и изгибе	100
3.3.3. Водопоглощение	105
3.3.4. Средняя плотность.....	108
3.3.5. Огневая усадка	109
3.4. Анализ взаимосвязи влияния технологических факторов на свойства изделий при пластическом способе формования	111
3.5. Выводы по главе 3	117
4. Особенности формирования структуры и свойств клинкерных материалов при различных способах формования и использовании плавней	118
4.1. Влияние добавок плавней и минерализаторов на свойства изделий	118
4.1.1. Влияние доломита	119
4.1.2. Влияние апатитового концентрата	121
4.1.3. Влияние колеманита	124
4.1.4. Влияние стеклопорошка	127
4.2. Получение изделий способом компрессионного формования	130
4.2.1. Особенности прессования порошков на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов	131
4.2.2. Прочность необожжённых изделий при компрессионном формировании ..	136
4.2.3. Прочность обожжённых изделий	137
4.2.4. Водопоглощение обожжённых изделий	141
4.2.5. Воздушная и огневая усадка, Средняя плотность	144
4.3. Оптимизация технологических факторов при компрессионном способе формования изделий	145

4.4. Особенности фазовых, структурных и химико-минералогических процессов, происходящих при обжиге аргиллитоподобных глин и аргиллитов	150
4.5. Выводы по главе 4	160
5. Реализация результатов исследований по производству клинкерного кирпича на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов	161
5.1. Технологические схемы производства клинкерного кирпича на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов	161
5.2. Опытно-промышленные испытания и внедрение результатов проведённых исследований	166
5.3. Обоснование экономической целесообразности вовлечения аргиллитоподобных глин и аргиллитов для производства клинкерного кирпича	170
5.4. Выводы по главе 5	174
Заключение	175
Список литературы	178
Приложения А	195
Приложения Б	196
Приложения В	197
Приложения Г	198
Приложения Д	199

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. В современном строительстве востребованными являются высокотехнологичные материалы нового поколения, с улучшенными эксплуатационными, эстетическими и экологическими показателями качества, требованиям которых отвечают и клинкерные изделия. Клинкерные керамические материалы по назначению и применению в строительстве подразделяются на: стеновые, дорожные, отделочные и технического назначения. Первые применяются для кладки стен и архитектурных элементов, где необходима повышенная прочность и стойкость изделий. Дорожный клинкерный кирпич используется для устройства покрытий дорог, тротуаров, площадей. Отделочная клинкерная керамика – плитка, применяется для облицовки стен и полов. Технический клинкерный кирпич применяется для кладки и футеровки промышленных объектов. Долговечность, высокая прочность, устойчивость к химической и биологической коррозии, неприхотливость в процессе эксплуатации, возможность реализации дизайнерских решений через многообразие форм, цветов и фактур – обуславливают популярность клинкерных изделий в строительстве.

В России в настоящее время потребность в строительном и дорожном клинкере реализуется за счет поставок из-за рубежа и мощностями 3 отечественных предприятий, общей производительностью 45 млн. шт. в год. Сложившаяся ситуация связана с тем, что традиционная сырьевая база для клинкерных изделий в РФ весьма ограничена. Для клинкерного кирпича пригодными являются глины сильно- и среднеспекающиеся, низкотемпературного или среднетемпературного спекания, без вредных примесей и с хорошими технологическими свойствами. Такие глины используются для производства тонкой керамики. В то же время во многих регионах России не эксплуатируются разведанные для производства керамзита месторождения камневидного глинистого сырья – аргиллитов и аргиллитоподобных глин. Их использование признано нецелесообразным, из-за их низкой всучиваемости при сухом способе производства керамзита, хотя их химико-

минералогический состав во многом сопоставим с лучшими видами глинистого сырья, а запасы могут обеспечить потребности на многие столетия.

В связи с этим, изыскание и вовлечение нетрадиционного глинистого сырья для производства клинкерного кирпича с использованием энергоэффективных технологических решений является весьма **актуальной** научно-технической задачей. По нашему мнению, одним из перспективных направлений решения этой задачи является использование камневидных разновидностей глинистого сырья (КГС), таких как аргиллитоподобные глины и аргиллиты (АПГиА).

Работа выполнялась в рамках научно-образовательного гранта «Решение комплексной проблемы по разработке эффективных строительных материалов».

Степень разработанности темы исследования. Научные и технологические разработки, посвященные сырьевой базе и технологии стеновой керамики, представлены в работах: Талла Б.В., Ашмарина Г.Д., Столбоушкина А.Ю., Абдрахимова В.З., Кара-сала Б.К., Зубехина А.П., Масленниковой Л.Л., Яценко Н.Д., Езерского В.А., Гурьевой В.А., Салахова А.М., Стороженко Г.И., Альперовича И.А., Кондратенко В.А., Moriyoshi Y., Krause E., Икума Я., Тихи О. и др. Однако вопросы и научно-практические наработки, связанные с производством клинкерного кирпича из камневидных разновидностей глинистого сырья, требуют в настоящее время особого внимания и ускоренного решения.

Цель исследований – разработка научных основ и технологических принципов получения клинкерного кирпича низкотемпературного спекания с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов и внедрение результатов исследований в производство.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- проанализировать и изучить опыт производства клинкерного кирпича различного назначения в России и за рубежом и определить наиболее перспективные пути его развития применительно к современным условиям;
- провести анализ потенциальной сырьевой базы для производства клинкерного кирпича, выявить особенности вещественного состава, распространения, запасы, виды и условия разработки месторождений АПГиА;

- определить технологические свойства АПГиА и разработать литологотехнологическую классификацию данного вида сырья применительно к производству клинкерного кирпича;
- установить влияние и взаимосвязь различных технологических факторов, влияние интенсификаторов спекания и минерализующих добавок на процессы низкотемпературного спекания и свойства изделий;
- изучить закономерности и особенности процессов фазо- и структурообразования керамического черепка на основе АПГиА;
- разработать технологические схемы производства и установить оптимальные технологические параметры производства клинкерного кирпича различного назначения;
- провести опытно-промышленную апробацию, подтвердить и реализовать результаты исследований на практике, определить технико-экономическую целесообразность использования АПГиА для производства клинкерного кирпича различного назначения.

Научная новизна диссертационной работы:

- разработаны научно-технологические принципы получения различных видов клинкерного кирпича низкотемпературного спекания с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов;
- установлены особенности химико-минералогического состава АПГиА, заключающиеся в наличии гидрослюд двух морфологических типов: изометричной, являющейся аллотигенной составляющей, и удлиненно-пластинчатой, являющейся продуктом катагенетического процесса преобразования монтмориллонита, что на наш взгляд, определяет высокую прочность изделий. Предложена классификация АПГиА по содержанию Al_2O_3 : полукислые, с содержанием от 14 до 21 %, и полуосновные с содержанием от 21 до 28 %;
- выявлены особенности грансостава АПГиА, полученные методом лазерной дифракции при различных способах подготовки проб. Установлено, что в

сравнении с традиционным пищеточным методом, метод лазерной дифракции даёт меньшее содержание фракции менее 1 мкм и является более объективным;

- установлены технологические свойства АПГиА, которые зависят от степени литификации породы, соотношения неразмокаемых и диспергированных частиц, образующихся в процессе технологической переработки. На основе этого даны предложение по методике испытаний данного сырья;

- установлены и теоретически обоснованы основные технологические факторы управления процессом получения изделий с заранее заданными свойствами различными способами формования. Для пластического формования такими факторами являются: соотношение неразмокаемых и диспергированных частиц и температура обжига; для компрессионного формования: фракционный состав измельчённой породы, степень уплотнения сырца и температура обжига. Предел прочности при сжатии изделий при варировании вышеуказанных факторов в принятых технологических интервалах ($T_{обж}$. 900-1100 °С, $P_{пресс.}$ 10-40 МПа, степень измельчения – 0-0,16 – 0-1,25 мм) может изменяться в очень широких пределах: $R_{сж.}$ – от 30 до 250 МПа, $R_{изг.}$ – от 10 до 50 МПа;

- установлены закономерности химико-минералогических преобразований и формирования фазового состава черепка. Установлено, что помимо стеклофазы, происходит образование железистых разновидностей силлиманита – $(Al,Fe)_2O_3 \cdot SiO_2$; кордиерита – $2(Mg,Fe)O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$; муллита – от $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ до $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$), калиево-натриевых полевых шпатов и др. Облик кристаллов данных минералов игольчатый и таблитчатый. Установлены факторы, определяющие формирование структуры черепка. Показано, что отдельные зерна, выполняющие роль отощителя, хорошо спекаются практически без пор, образующимися между крупными зёренами;

- установлено положительное влияние минерализующих добавок и плавней первого рода (колеманит, апатит, стеклопорошок) на процессы спекания и свойства изделий, вводимых в керамические массы на основе АПГиА и малую эффективность тонкодисперсных карбонатных добавок. Ввод 1-2 % колеманита или 5-10 % стеклопорошка позволяет получать дорожный кирпич до 1050 °С обжига.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- выделены основные типы месторождений АПГиА: это традиционные природные месторождения, которые целенаправленно изучались и разведывались для производства керамзита; техногенные месторождения шахтных отвалов – терриконики и побочные продукты их переработки, сформировавшиеся при добыче угля и третий тип месторождений, это попутное сырье и отвалы при разработке других полезных ископаемых, с которыми они генетически связаны;
- вовлечение АПГиА в производство позволит существенно расширить сырьевую базу для клинкерного кирпича, а у геологоразведочных организаций появится возможность для целенаправленного поиска данного вида сырья и переоценки уже существующих месторождений;
- предложена методика подбора технологических параметров, позволяющая получать максимально плотную структуру черепка и изделия с весьма высокими прочностными характеристиками;
- разработаны технологические схемы производства клинкерного кирпича на основе АПГиА с себестоимостью единицы продукции 8-12 рублей, которые могут быть укомплектованы российским оборудованием;
- материалы диссертационной работы используются в учебном процессе при проведении занятий по дисциплинам «Основы технологии строительной керамики», «Технология грубой строительной керамики», «Основные направления развития строительной керамики», «Проектирование предприятий», а также при выполнении курсовых и дипломных работ.

Методология и методы диссертационного исследования. В работе использован комплексный подход, включающий анализ современных научных достижений и практических результатов по данной проблеме. Проведён детальный анализ сырьевой базы для получения клинкерного кирпича. Лабораторные испытания выполнялись на аттестованном и поверенном оборудовании по общепринятым и предложенным автором методикам. При проведении экспериментов применялось математическое моделирование. Применялись рентгенографические,

электронно-микроскопические и другие современные методы исследований. Лабораторные результаты подтверждались опытно-промышленными испытаниями.

Положения, выносимые на защиту:

- установленные особенности свойств АПГиА, обусловленные их химико-минералогическим составом, структурой, степенью литификации при различных способах изготовления изделий;
- закономерности формирования структуры черепка, обусловленные тем, что отдельные нераспустившиеся зерна, выполняющие роль отощителя, хорошо спекаются без пор, которые являются основным фактором увеличения водопоглощения и которые в основном образуются в межзерновом пространстве, изначально заполненном более тонкодисперсными фракциями;
- выявленные закономерности химико-минералогических преобразований и формирования фазового состава черепка, и положительное влияние интенсификаторов спекания, плавней первого рода и минерализующих добавок;
- разработанные технологические принципы и схемы производства клинкерного кирпича на основе АПГиА;
- результаты опытно-промышленной апробации ресурсосберегающих способов производства клинкерного кирпича с технико-экономическим обоснованием инновационности работы.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность полученных результатов основана на использовании общепринятых, стандартных и предложенных автором методик, применении современных методов исследований с использованием поверенного и аттестованного оборудования, использовании фундаментальных основ и законов физхимии силикатов, научных положений литологии, использовании математических методов планирования экспериментов и статистических методов обработки результатов, большом объеме экспериментальных работ, результатах опытно-промышленной апробации.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: МНПК «Строительство и архитектура – 2014-2017» (Ростов н/Д, РГСУ, ДГТУ); XIX МНПК студентов,

аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» СТТ–2013, 2014 (Томск, ТПУ); ВНПК студентов, магистрантов, аспирантов, молодых ученых «Энергия молодых – строительному комплексу» (Братск, БрГУ, 2013 г.); МНПК «Развитие керамической промышленности России – КЕРАМТЭКС–2013–2017» (Москва, 2013 г.; Ростов н/Д, 2014 г.; Казань, 2015 г.; Челябинск, 2016 г.; Чебоксары, 2017 г.); XVII, XVIII, XX ВНПК по направлению «Технология художественной обработки материалов» (Иркутск, 2014 г., Кострома, 2015 г.. Ростов н/Д, 2017 г.); Научная конференция студентов и молодых учёных с международным участием «Актуальные проблемы наук о Земле» (Ростов н/Д; 2015 г.); XVII и XVIII МНТК: «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии» (Тула, ТГУ, 2016 г., 2017 г.); ВНПК с международным участием «Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России» (Новокузнецк, СибГИУ, 2016 г.); XVI Международная конференция «Здания и сооружения с применением новых материалов и технологий» (Макеевка, 2017 г.); XII Международная научная конференция молодых учёных (Пенза, ПГУАС, 2017 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 24 печатных работ, в том числе 10 статей в ведущих рецензируемых журналах и изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России и Международные базы цитирования. Получены патент и положительное решение на изобретение РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 185 наименований, 5 приложений. Работа изложена на 199 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц, 89 рисунков.

1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА, АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. История производства и значение клинкерного кирпича в современном строительстве

Клинкером, в общем понимании этого термина в керамике, называют кирпич, плитку или фасонные изделия, обожжённые до высокой степени спекания черепка без остеклования поверхности и без признаков деформации [1]. Слово «*klinker*» имеет немецкие корни и означает твёрдый, звонкий. По мере развития технического прогресса данное слово приобрело значение – как «камень для кладки мостовых». Исторический анализ показал, что в нашей стране в период с 20-х гг. XIX века и до начала XXI века клинкерный кирпич (КК) практически не производился [2,3]. И потому сейчас поставщики клинкерного кирпича позиционируют его как новый вид керамики, обладающий особыми техническими и эксплуатационными свойствами. Условно весь кирпич, со спёкшимся черепком, обладающий высокой прочностью и низким водопоглощением можно отнести к клинкерному. Сама технология керамики предопределяет возможность пережога кирпича и получения вместо обычного кирпича клинкерного, и исторических находок тому в глубине веков и тысячелетий немало [4-11]. В России уже в XVIII веке весь производимый кирпич классифицировался на несколько видов. Основным видом был красный («городовой») кирпич. Более тёмный, сильно обожжённый – «полужелезняк» и «железняк», применялся для кладки наружной версты стен, цоколей и ступеней, водоводов, мощения дорог и т.д.; «алый» печной кирпич шёл на утепление перекрытий, кладку дымоходов и боровов; облегченный и маломерный ($25,5 \times 12,1 \times 5,5$ см) – на своды. Так вот, «полужелезняк» и «железняк» по своим свойствам и являлся собственно КК и занимал свою нишу в строительстве [5].

Целенаправленное промышленное производство КК берёт свою историю из Голландии, Дании и северной Германии и связано это с отсутствием в этом регионе прочных горных пород, пригодных для дорожного строительства. Впервые

кинкер появился в Дании, городе в Бокхорно в 1743 г. Там была открыта мастерская по обжигу кирпича, который использовался для строительства дорог. Благодаря глубокому обжигу кирпич получался таким же прочным, как и бульжник из магматических горных пород, но в отличие от бульжника его было легко укладывать [12]. В начале XIX века была построена первая «магистральная» дорога из КК, которая соединила голландские города Харлем и Амстердам, после чего технология производства и применения клинкерного кирпича начала широко распространяться в Европе и затем в США.

Промышленное производство клинкера в России началось в 1884 году в деревне Топчиевка Черниговской губернии. Топчиевский завод использовал шнековые прессы и немецкую печь системы Гофмана. При этом завод выпускал не кирпич, а колотый керамический камень: сначала вся глина спекалась в единую массу, а затем полученный пласт раскалывался на части и использовался для проведения дорожных работ. В 1904 году завод перешёл на производство полноценного КК, а в 1908 кольцевая печь системы Гофмана была заменена камерной. Это резко снизило выход недожога: если раньше его доля превышала половину общего объёма, то после установки камерной печи его доля сократилась примерно до 25 %. В СССР работало несколько небольших заводов по производству КК, но их общая производственная мощность была весьма незначительной. Заводы выпускали кирпич в основном для промышленного строительства и кладки печей. Не было на данный вид изделий и государственных регламентирующих документов [2,12,13].

В настоящее время в нашей стране КК набирает всё большую популярность и востребованность. Обусловлено это, прежде всего, двумя «глобальными» факторами. Во-первых, в нашей стране возобладала тенденция строить красиво, представительно, основательно, всерьез и надолго, что свидетельствует о прогрессивном развитии строительной отрасли и страны в целом. Во-вторых, востребованность клинкерного кирпича обусловлена рядом его положительных свойств: долговечность, неизменность со временем его основных физико-эксплуатационных свойств, устойчивость к химической и биологической корро-

зии, абсолютная огнестойкость, экологичность, многообразие форм, фактур и широкая реализация архитектурных замыслов.

Отрицательным моментом использования КК на данный момент можно назвать только его высокую стоимость. Обусловлено это тем, что основная его масса завозится в Россию из-за рубежа. В настоящее время в нашей стране работают только 3 новых завода небольшой производительности – Никольский кирпичный завод в Ленинградской области (Группа ЛСР), Дубенский кирпичный завод в республике Мордовия (ХК «Сфера» – ООО «Дубенский кирпичный завод») и завод в Новочебоксарске Чувашской республики (ООО «Экоклинкер») [14-18, 19, 20]. Проекты и технологические линии данных заводов укомплектованы полностью импортным оборудованием, что предусматривает долгие годы окупаемости, а в сложившихся экономических условиях строительство новых заводов становится проблематичным. Планируемые проекты новых заводов по производству КК по зарубежным разработкам были приостановлены на не определённое время.

1.2. Классификация и требования к клинкерному кирпичу

Общепринятой классификации КК нет. Предлагаются различные варианты, основным принципом которых является классификация по виду изделий и назначению. Выделяют облицовочный клинкерный кирпич, дорожный, печной, технический, кислотостойчивый, водоустойчивый клинкер, для которого предполагается эксплуатация под воздействием чуть ли не стопроцентной влажности, специализированный клинкер, предназначенный для отделки поверхностей сложных форм и изготавливаемый не только в виде стандартных рядовых кирпичей или плиток, но и для облицовки радиальных поверхностей, и в виде всевозможных угловых элементов. Так или иначе, во многих классификациях идёт дублирование и наложение понятий. На наш взгляд, наиболее логичной и понятной является классификация, предложенная В.А. Езерским в зависимости от области применения изделий [1].

Многие ученые придерживаются условной классификации клинкерного кирпича по назначению и применению в строительстве: стеновой (строительный) клинкерный кирпич (СКК), дорожный клинкерный кирпич (ДКК) и технический клинкерный кирпич (ТКК). Варианты применения СКК для кладки стен и архитектурных элементов представлены на рис. 1.1. Использование ДКК представлено на рис. 1.2. ТКК применяется для кладки и футеровки промышленных объектов (печей, гидroteхнических сооружений, хранилищ и резервуаров), устройства полов с высокой нагрузкой в производствах с агрессивными условиями. По некоторым свойствам и назначению ТКК пересекается с кислотоупорным кирпичом – ГОСТ 474-90 «Кирпич кислотоупорный. Технические условия», который применяется для защиты аппаратов и строительных конструкций, работающих в условиях кислых агрессивных сред и при футеровке дымовых труб, которые служат для отвода газов, содержащих агрессивные вещества [21]. Однако к нему предъявляются и специальные требования – по термостойкости, водопроницаемости, ТКЛР, модулю упругости.

В соответствие с назначением к каждому виду клинкерного кирпича предъявляются свои требования. Технические требования, предъявляемые к клинкерному кирпичу и сравнение с силикатным кирпичом и плитами бетонными тротуарными, приведены в таблице 1.1. Как видно, СКК и ДКК существенно отличаются по своим свойствам. СКК по своим свойствам превосходит силикатный кирпич, а дорожный – плиты бетонные тротуарные. Это во многом и объясняет всё большую популярность КК [22-26]. Исходя из требований нормативных документов РФ и сравнения с европейским EN 771-1-2009, к стеновому клинкеру можно отнести изделия с пределом прочности при сжатии более 30 МПа, пределом прочности при изгибе более 4,4 МПа, водопоглощением 2,5-6,0 % и морозостойкостью марок F75-300. К ДКК можно отнести изделия с пределом прочности при сжатии более 30 МПа, пределом прочности при изгибе более 7,5 МПа, водопоглощением менее 2,5 %, плотностью более 2100 кг/м³ и морозостойкостью более F200.

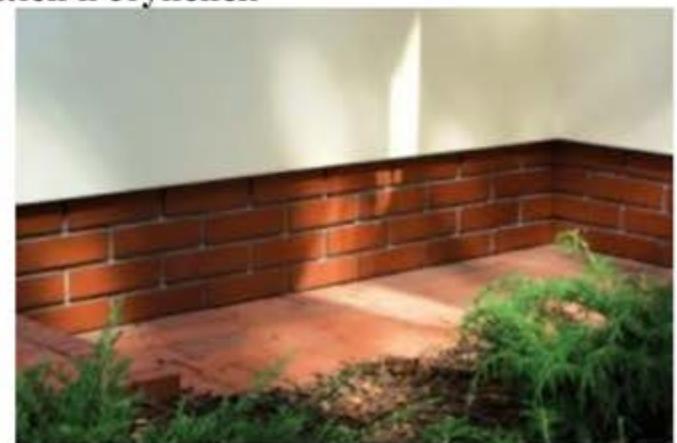
Кладка стен**Кладка архитектурных элементов****Кладка цоколей и ступенек**

Рис. 1.1. Применение строительного клинкерного кирпича

Устройство городских площадей, тротуаров, пешеходных дорожек**Устройство дорог**

Рис. 1.2. Применение дорожного клинкерного кирпича

Таблица 1.1 – Сравнительные свойства клинкерного кирпича

Свойства	Стеновой кинкер- ный кир- пич, ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керами- ческие. Общие техниче- ские условия»)	Дорож- ный кинкер- ный кир- пич. ГОСТ 32311- 2012 Кирпич керами- ческий кинкер- ный для мощения)	Клинкер- ный кир- пич. EN 771-1- 2009, СТБ1787- 2007 «Кирпич керами- ческий кинкер- ный. Тех- нические условия»	Дорож- ный кинкер- ный кир- пич. ТУ, открытые источни- ки по кинкер- ному кирпичу.	Кирпич кислото- стойкий. ГОСТ 474-90 «Кирпич кислото- упорный. Техниче- ские условия»	Кирпич си- ликатный. ГОСТ 379- 2015 «Кир- пич, камни, блоки и пла- ты перегоро- дочные си- ликатные. Общие тех- нические условия»(для лицевых из- делий)	Плиты бетон- ные троту- арные. ГОСТ 17608- 91 «Плиты бетон- ные троту- арные. Техни- ческие усло- вия»
Предел проч- ности при сжатии, МПа	30-100	-	Класс А – 30-70 Класс Б – 20-35	60-250	> 30-55	12,5-30	Класс бетона: B22,5; B25; B30; B35.
Предел проч- ности при изгибе, МПа	> 4,4	> 7,5	Класс А – 3,9-7,0 Класс Б – 2,5-3,9	12-32	-	2,0-4,0	Класс бетона: B _{4,5} 3,2 – B _{4,5} 4,4.
Водопогло- щение, %	< 6,0	< 2,5	Класс А < 4 Класс Б < 6	1-3	6-10	> 6	< 5-6
Плотность, кг/м ³	1900 - 2000	> 2100	Класс А > 2000 Класс Б > 1950	2100-2300 (для до- рожного)	-	> 1800 (пол- нотелые из- делия)	> 2200
Морозостой- кость, марка	>F75	>F200	Класс А >F150 Класс Б >F100	>F200	-	F25-100	F100- F300
Кислотостой- кость, %	> 95	> 95	-	> 97,5	> 95-97,5	-	-
Истираемость (изностой- кость), г/см ²	-	< 1,5	< 0,7 (для устрой- ства тро- туаров и отмосток)	0,2-0,4	-	-	< 0,7- 0,9 (ГОСТ 13015- 2012)

Можно отметить некоторые нелогичности в плане технических требований нормативных документов. Так в ГОСТ 32311-2012 «Кирпич керамический клин-

керный для мощения» отсутствуют требования по пределу прочности при сжатии. Требования европейского EN 771-1-2009 более «лояльные» в плане водопоглощения и морозостойкости к дорожному клинкеру, и жёстче в плане истираемости.

В тоже время, предлагаемый дорожный клинкер европейских производителей, часто по техническим показателям превышает требования нормативных документов по прочности. Аналогом Европейского ГОСТа на КК является государственный стандарт республики Беларусь СТБ 1787-2007«Кирпич керамический клинкерный. Технические условия» [27]. Так, марка кирпича по прочности превышает максимальную М700, водопоглощение составляет 1-2 %, плотность более 2100 кг/м³, истираемость 0,2-0,4 г/см³ и морозостойкость более F200. Для керамических изделий такой степени спекания, как правило, характерна высокая кислотостойкость.

1.3. Сырьевые материалы для производства клинкерного кирпича

Особенности технологии керамики предопределяют использование многих видов природного и техногенного сырья и нет чётких требований к тому или иному виду сырья. Так в ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» в 5.3 «Требования к сырью и материалам» указывается – «Глинистое сырье, кремнеземистые породы (трепел, диатомит), лессы, промышленные отходы (углеотходы, золы и др.), минеральные и органические добавки должны соответствовать требованиям действующих нормативных документов и технической документации на них» [22]. В ГОСТ 32311-2012 «Кирпич керамический клинкерный для мощения» также в пункте 5.3 указывается «Глинистое сырье, промышленные отходы (углеотходы, золы и др.), минеральные и органические добавки должны соответствовать требованиям действующих нормативных и технических документов на них». В СТБ 1787-2007 «Кирпич керамический клинкерный. Технические условия» в 5.12 указывается – «Глинистое сырье, а также добавки, применяемые для изготовления кирпича, должны соответствовать требо-

ваниям ТНПА (*Технические нормативные правовые акты*) или требованиям технологического регламента производства». Условно говоря, КК может быть изготовлен из любого сырья, лишь бы он по свойствам соответствовал требованиям нормативных документов. Основным традиционным сырьём для производства КК служат спекающиеся глины. Однако в природе редко встречается глинистое сырье, которое отвечало бы всем необходимым требованиям по вещественному составу, структуре, технологическим свойствам и при этом эти показатели были стабильны даже в пределах одного месторождения.

Современное производство ориентируется на большой ассортимент продукции по цветовым характеристикам, виду поверхности, форме изделий и предполагает высокую степень автоматизации и интенсификации, что требует стабильности всех технологических параметров, а также ввод различных добавочных материалов в сырьевые смеси. В технологии керамики все добавки классифицируются в зависимости от их основного назначения, хотя часто одни и те же добавки являются комбинированными, т.е. выполняют не одну, а несколько функций. Существуют сотни видов различных добавочных материалов, но все они подразделяются на несколько групп: уменьшающие воздушную усадку и улучшающие сушильные свойства; улучшающие формовочные свойства; повышающие спекание черепка и соответственно повышающие прочность и морозостойкость изделий; поризующие, назначение которых – снижение плотности изделий; топливные добавки, снижающие расход топлива на обжиг; добавки, уменьшающие высоловобразование на готовых изделиях; добавки, осветляющие керамический черепок; добавки, окрашивающие черепок [2,28-31]. Выбор тех или иных добавок зависит от конкретных свойств глинистого сырья, требуемых физико-механических и декоративных свойств изделий, технологии производства и технико-экономического обоснования их применения.

1.3.1. Требования к глинистому сырью

Проведя анализ литературных источников, нормативных и рекомендательных документов, а также с учётом результатов предварительных исследований нами представлены рекомендательные требования к глинистому сырью для клинкерного кирпича [1,2,31-42].

В химическом отношении для производства клинкера наиболее пригодными считаются глины с кремнезёмистым модулем ($\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{RO}_2$) 3-4,5. В натуральном выражении это содержание SiO_2 от 52 % до 68 %, содержание Al_2O_3 от 16 до 24 % (полукислые глины). Оксид алюминия повышает вязкость расплава и позволяет уменьшить деформации кирпича при обжиге. Повышенное содержание кремнезёма предопределяет получение хрупких изделий. Повышенное содержание оксида кальция нежелательно, т.к. он уменьшает интервал спекания, а выделяемый углекислый газ может увеличить пористость изделий [2]. Однако известны примеры получения клинкера из глин, содержащих до 16 % CaCO_3 , т.е. 8-9 % CaO . КК из таких глин получается весьма прочным и износостойким. В тоже время оксид кальция делает черепок более светлым. Содержание оксида магния не должно превышать 3-4 %. Глины с высоким содержанием магния дают значительную огневую усадку. При этом небольшая доля оксида магния в сочетании с оксидом кальция увеличивает интервал спекания. Сумма оксидов железа для клинкерного кирпича должна составлять не больше 8 %. Это связано с тем, что при обжиге выше 1050 °C Fe_2O_3 может восстанавливаться до FeO , который вступает в реакцию с оксидом кремния, образуя фаялит (Fe_2SiO_4), который формирует на поверхности кирпича легкоплавкий расплав, что препятствует удалению газов, и может привести к вспучиванию изделий. Содержание железа определяет цвет кирпича, который варьируется от насыщенного красного, красно-коричневого, вишнево-красного до тёмно-фиолетового. Немаловажное значение для спекания имеет степень дисперсности содержащегося в глине оксида и гидроксида железа. Сумма соединений серы в пересчете на SO_3 – не более 2,0 %, в том числе сульфидной серы не более 0,3 %. При наличии SO_3 более 0,5 %, в том числе сульфид-

ной более 0,3 %, в процессе испытаний глинистой породы должны определяться способы устранения высолов и выцветов на обожжённых изделиях путем перевода растворимых солей в нерастворимые. Сумма оксидов калия и натрия (K_2O+Na_2O) – не должна превышать 7 %. Предпочтительно большее содержание оксида калия, т.к. он способствует расширению интервала спекания.

Показателями технологических свойств глинистого сырья являются: естественная и формовочная влажность, гранулометрический, минералогический и вещественный состав, пластичность, содержание крупнозернистых включений, (особенно карбонатных), воздушная и огневая усадки, огнеупорность, водопоглощение, спекаемость, плотность и прочность обожжённых образцов. Естественную влажность сырья на месторождении фиксируют и учитывают, но не регламентируют. Формовочная влажность при пластическом формировании для глин составляет от 16 до 30 % и, желательно, чтобы она была меньше. Число пластичности для пластического формования должно быть более 10 единиц, для жёсткой экструзии 7-10, а для компрессионного формования может составлять 3-7 единиц. Дисперсность глинистого сырья не имеет принципиального значения, а влияет только на технологические свойства и способ производства.

По минеральному составу более предпочтительными являются гидрослюдисто-каолинитовые и каолинит-гидрослюдистые глины, хуже полиминеральные, содержащие монтмориллонит. По огнеупорности глины легкоплавкие или тугоплавкие. В зависимости от предела прочности при изгибе в сухом состоянии, глинистое сырьё для КК должно относиться к группе с умеренной механической прочностью (2-5 МПа), иначе сырцовые изделия будут иметь низкую прочность. В зависимости от температуры спекания глинистое сырьё должно быть низкотемпературного (до 1100 °С) или, что хуже, среднетемпературного спекания (1100-1300 °С). По степени спекания – сильноспекающимся (для дорожного клинкерного кирпича) или среднеспекающимся (для стенового клинкерного кирпича).

Несмотря на широкое распространение глинистых пород, пригодное для производства КК качественное глинистое сырьё встречается достаточно редко [43-51]. Это обусловлено условиями образования таких глин. Немаловажным

фактором является и удалённость карьера от места производства. Транспортные расходы в последние годы значительно возросли. Сыревая база украинских качественных глин стала недоступной. В ЮФО разрабатывается лишь одно месторождение тугоплавких спекающихся глин – Владимировское, запасы которого ограничены и нет возможности поставок для клинкерного кирпича. Многие исследователи относят вопрос расширения сырьевой базы для строительной керамики в общем, и клинкерного кирпича, в частности, к наиболее важным требующим первоочередного решения для развития отрасли [52-63]. И в этом плане весьма интересным и перспективным сырьём могут стать аргиллитоподобные глины и аргиллиты, имеющие широкое распространение в России, и которые до настоящего времени по ряду причин не вызывали интереса у геологов-поисковиков, технологов и проектировщиков кирпичных производств.

1.3.2. Добавочные материалы

При производстве клинкерного кирпича могут использоваться все добавочные материалы, применяемые в производстве грубой и тонкой керамики. Выбор конкретных добавок обусловлен многими факторами. Учитывая основные тенденции развития производства КК в плане декоративных свойств и дизайна, наибольший интерес вызывают добавочные материалы, способные к получению разнообразных цветов и оттенков изделий, а также добавки, которые способны при вводе их в небольшом количестве (сильные плавни, минерализаторы) существенно увеличивать спекание изделий и снизить температуру обжига.

Один из наиболее экономичных способов достижения светлой окраски чешуйки – это добавление в сырьевую массу тонкомолотых карбонатных добавок. Работы в этом направлении проводились многими исследователями. Смирновым И.В. и Соловьевой О.В. было экспериментально установлено, что только ввод добавок с размером зерна менее 0,1 мм гарантировано не приводит к образованию дутиков. Кроме того, их ввод до определённого количества обеспечивает получение изделий с повышенной прочностью [64,65]. Альнеровичем И.А. была

доказана возможность получения лицевого керамического кирпича светлых тонов при добавке в тёмножгущиеся глины до 35 % тонкодисперсных карбонатов [66-69]. Их ввод в шихту ускоряет образование стеклофазы и ускорение процесса спекания, а также обуславливает образование геленита, мелилита ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_7$), кальциевых плагиоклазов, волластонита ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

Большая работа в этом направлении была проведена Яценко Н.Д. и Зубехиным А.П. [70]. Ими были разработаны научные и технологические основы ресурсосберегающей технологии строительной керамики улучшенных свойств, отличающиеся использованием малокондиционного и техногенного сырья с высоким содержанием кальций- и железосодержащих примесей. Установлены закономерности формирования структуры облицовочной керамики в зависимости от реакционной способности кальцийсодержащих материалов, обусловленные физико-химическими процессами, протекающими при низкотемпературном спекании и скоростью образования кристаллических фаз. Разработаны теоретические основы управления белизной керамического черепка, отличающиеся использованием глинисто-карбонатных масс и минерализующих добавок, на основе которых формируется фазовый состав, в котором отсутствуют самостоятельные железосодержащие фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетита Fe_3O_4 , фаялита Fe_2SiO_4 , феррита $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др., имеющие низкий коэффициент отражения и формируются железосодержащие твёрдые растворы аортита, геденбергита и волластонита с коэффициентом отражения значительно выше, чем у гематита [71-76].

Многими исследователями установлены примерные соотношения оксида железа (Fe_2O_3) и оксида кальция (CaO) для получения черепка определенного цвета на основе глинистого сырья и тонкомолотых карбонатов: для черепка розового цвета – 0,4; желтого – 0,3; светло-желтого – 0,2 [77,78]. Однако следует сказать, что интенсивность осветляющего действия карбонатов сильно зависит от температуры обжига (выше температура – выше осветляющая способность), вида и дисперсности глинистого сырья, наличия минерализаторов и т.д. Если говорить о клинкерном кирпиче, как было указано выше по литературным данным, содержа-

ние тонкодисперсных карбонатов в керамических массах для его производства не должно превышать 15 %. Это примерно 8,4 % содержание оксида кальция (CaO).

Цветной черепок можно получить несколькими способами. Востребованными цветами в настоящее время являются коричневый, тёмно-коричневый, тёмно-серый и их оттенки. Основными приёмами для получения цветного черепка являются: использование смесей природного глинистого сырья с различным химическим составом; ввод в массу природных красителей – это железные марганцовистые руды, глауконитовый песок, мумия, охра и др.; ввод в массу искусственных красителей – оксидов железа, марганца, хрома, кобальта, никеля; ввод в массу растворов некоторых солей вышеперечисленных металлов; использование жаростойких керамических пигментов; использование отходов промышленности – цветной металлургии, гальванических производств т.д. [2,77, 79-84].

Что касается производства КК, здесь большое значение имеют экономические факторы. К примеру, керамические пигменты, дающие хорошие результаты достаточно дороги. Использование окрашивающих солей не даёт стабильных результатов и проблематично производства. Достаточно изучены и находят применение природные окрашивающие вещества (тонкоизмельчённые природные руды железа и марганца), красящие оксиды или побочные продукты металлургических производств [84-94]. Для оценки влияния того или иного красителя на цвет черепка после обжига проводятся эксперименты по подбору составов и температуры обжига с учетом многих факторов: вещественного состава конкретного сырья, количества вводимых красителей, продолжительности и температуры обжига, состава газовой среды, степени дисперсности составляющих компонентов и т.д.

Одной из важнейших задач при производстве КК является получение черепка с высокой степенью спекания. Основными факторами спекания являются: температура и время спекания, степень дисперсности исходных материалов, вещественный состав исходных материалов и степень дефектности кристаллической решётки спекающихся материалов [95-98]. Одним из способов повышения спекания в технологии керамики является введение в состав масс природных и искусственных тонкоизмельчённых плавней – полевых шпатов, перлита, нефелин-

сиенита, стеклобоя и т.д. Для технологии клинкерного кирпича, учитывая его стоимость, по технико-экономическим соображениям это может быть вполне приемлемо. И в этом плане особый интерес представляет для интенсификации процесса спекания ввод добавок-минерализаторов. Добавки-минерализаторы, по сути, сильные плавни, широко применяются в технологии тонкой и технической керамики, цементной промышленности. Этому посвящено большое количество работ наших и зарубежных учёных [99-105]. Минерализаторы способны при вводе их в небольшом количестве существенно увеличивать степень спекания изделий и снижать температуру обжига, при этом большая роль в этом процессе принадлежит микрорасплаву, образующемуся при более низких температурах обжига. Их количество при вводе в керамические массы составляет от долей процента до 2-4 %. В основном это соединения щелочных металлов, бора, фосфора, бария, стронция, фтора, цинка и т.д. Их ввод в керамические массы для получения клинкерного кирпича представляет, как научный, так и практический интерес.

1.4. Современные технологии производства керамического кирпича

В общем плане любой способ производства керамического кирпича предусматривает четыре основных технологических этапа: подготовку формовочной массы; формование изделий; сушку или подсушку; обжиг.

Подготовка формовочной массы. Подготовка формовочной смеси может осуществляться различными способами: пластическим, полусухим и комбинированным. Выбор конкретного способа зависит от свойств сырья, состава шихты и принятой технологии. Пластический способ больше предназначен для обычных размокаемых в воде глин и включает в себя переработку на глинорыхлителях, вальцах, бегунах, смесителях, глинерастирателях. Основными достижениями последних лет является усовершенствование конструкции глиносмесителей и, главное, производство вальцов супертонкого помола с зазором между валками 0,5 мм, что позволяет более тщательно перерабатывать формовочную массу. Производительность данного вида оборудования зависит от диаметра, ширины и скорости

вращения вальцов. Передовыми в этом плане является немецкая фирма «HÄNDLE» и испанская «Verdes» [106]. К сожалению, в России вальцы, как и другое оборудование (бегуны, глиномастиратели) для пластической переработки сырья не производится. Выпускаемое оборудование в республике Беларусь, морально устарело и отличается невысоким качеством, а супертонкие вальцы вообще не производятся. В обозримом будущем в России нет предпосылок для создания предприятий по выпуску данного оборудования.

Полусухой способ подготовки компонентов, получения и переработки формовочной смеси предусматривает использование дробилок (валковых, ребристых, зубчатых, молотковых и т.д.), дезинтеграторов различного типа, смесителей (в основном стержневого типа), мельниц (шахтного типа, стержневых, маятниковых и т.д.). Данный способ предусматривает переработку сырьевых материалов, находящихся в сухом или полусухом состоянии, поэтому глину предварительно высушивают до необходимой влажности. Подсушка может осуществляться и в процессе помола. Для камневидного глинистого сырья он более предпочтителен. Такие технологические линии могут быть укомплектованы на базе отечественного оборудования, т.к. аналогичное оборудование применяется в других отраслях промышленности и требуется только выбор конкретного оборудования для конкретной технологической линии и автоматизация процесса, что не представляет трудностей в настоящее время.

Формование изделий. Промышленное производство керамического кирпича различного назначения – рядового, лицевого, клинкерного и т.д., в настоящее время осуществляют четырьмя способами: методом экструзии (часто называют пластическое формование), методом «жёсткой» экструзии, методом компрессионного формования (полусухое прессование) и метод мягкой («ручной») формовки. Первый и третий способ в России являются самыми распространёнными. Последний способ формовки не приобрёл в России конкретного названия, хотя он как раз и есть традиционный пластический способ формования изделий, с помощью которого изготавливали кирпич на протяжении тысячелетий и который в настоящее время приобрёл машинное обеспечение.

Принципиальных изменений в технологии экструзионного формования в последние десятилетия не произошло. Схема работы остаётся такой же, как и в 1930 г., когда Джузеппе Морандо спроектировал и изготовил принципиально новую модель экструдера, схема работы которого является основой для всех современных прессов пластического формования. При экструзионном формировании влажность глиняной массы в зависимости от структурно-механических свойств сырья может колебаться пределах – 15-25 %, а давление в головке пресса 0,8-2,5 МПа. В настоящее время идёт совершенствование экструдеров по некоторым направлениям – увеличение производительности, разработка новых вакуумных камер, смесителей, шнеков, головок пресса, мундштуков, твёрдых покрытий и т.д. Передовыми странами-производителями оборудования для данного способа выступают: Италия, Испания, Германия, Турция, Франция и др.

Технология жёсткой экструзии получила распространение в США. Американская фирма «J.C. Steele & Sons, Inc.» на протяжении 70 лет является основным разработчиком технологии и оборудования для жёсткой экструзии. «Жёсткий» метод даёт возможность осуществлять формовку при меньшей влажности в сравнении с обычным. Общая усадка при этой технологии не выше 4-5 %, что положительно влияет на качество кирпича, стабильность и прочность садочного пакета. В отечественной литературе о ней очень мало данных, а информация зарубежных фирм носит рекламно-информационный характер [107-112]. Вместе с тем, следует отметить и недостатки этой технологии. Так, увеличение прочности сырца предопределяет необходимость повышения давления прессования. Например, пресс для жёсткого формования бруса модели Р2УМ 60с/458 фирмы «Хэндле» (Германия) развивает давление в головке пресса до 10 МПа. Установленная мощность агрегата при этом составляет 380 кВт. Модель для особо жёстких масс включает в себя пресс Р2С5 60В и двухвальный смеситель МДУ6-1025а, имея мощность привода 750 кВт. Повышение мощности привода влечёт за собой значительное усиление редуктора, применение легированных сталей, специальной термообработки и специальных видов обработки зубчатых колес. Существенное изменение претерпевает вся конструкция экструдера. Усложняется и последую-

щая резка бруса. При формировании изделий из «жёстких» масс используют, как правило, преимущественно каолинитовые глины, аргиллиты, сланцы. Лёссовые же глины и суглинки, обладающие высокими тиксотропными свойствами, не пригодны для «жёсткого» формования. В России, исходя из объективных предпосылок, данная технология в обозримом будущем не получит распространения.

Технология компрессионного формования изделий, которая получила название «полусухое прессование», что не совсем верно с технологической точки зрения, начала внедряться в производство в Западной Европе с 30-х годов прошлого века, а в СССР с 50-х годов и особенно она получила широкое распространение на юге России. Основным отличием этого метода является получение изделий в индивидуальных пресс-формах из сыпучих порошкообразных масс на прессах, развивающих высокие удельные давления до 50 МПа [28-30,113-119]. Данная технология в настоящее время получает всё большее развитие в ряде зарубежных стран – Австралии, Италии, Испании, США, Великобритании. Обусловлено это внедрением в производство гидравлических высокопроизводительных автоматизированных формующих прессов, с помощью которых достигается полная управляемость процессом формования и параметры формования (время, усилие приложения нагрузки, ступенчатость, выдержка при максимальном давлении и т.д.) корректируются в автоматическом режиме. Кроме того, современные прессы позволяют формовать высокопустотные и крупногабаритные изделия, изделия сложной формы, двухслойные изделия и т.д.). Данная технология имеет ряд преимуществ в сравнении с другими в технико-экономическом плане:

- возможность использования малопластичного глинистого сырья;
- высокая прочность сырца, возможность бездефектной укладки и перекладки сразу на печные вагонетки;
- точность формы и геометрических размеров изделий;
- сокращение технологического цикла производства (в 1,5-2 раза) за счёт исключения сушки. Требуется только подсушка, которая может осуществляться в печи;

- мобильная замена пресс-форм, возможность расширения ассортимента продукции;
- повышение уровня автоматизации и механизации процессов переработки и внутризаводской транспортировки сырья;
- снижение трудоёмкости основного производства;
- сокращение производственных площадей и снижение удельных капитальных затрат на строительство завода или цеха;
- уменьшение удельного расхода топлива на единицу изделия за счет замены полноценной сушки подсушкой;
- итоговое снижение себестоимости изделий на 20-40 % за счет вышеперечисленных факторов.

Данная технология имеет хорошие перспективы развития в России. Обусловлено это тем, что гидравлические прессы выпускаемые для других отраслей промышленности путём несложной реконструкции могут быть приспособлены для производства кирпича и уже есть предприятия, выпускающие автоматизированные гидравлические прессы для производства кирпича, не уступающие зарубежным аналогам. Одним из таких предприятий является НПП «Канон» в республике Крым [120]. Выпускаемые данным предприятием прессы, к примеру – А300-ЗМ, позволяют выпускать полнотелый и пустотелый кирпич, пустотелые блоки длиной до 380 мм, фасонный кирпич, тротуарную и облицовочную плитку и т.д. Производительность прессов в зависимости от модификации может составлять от 900 до 5000 штук кирпича в час. Однако для широкого внедрения данной технологии требуется серьёзная научно-техническая проработка, связанная с необходимостью разработки методики испытания сырья и специальных технологических приёмов его переработки, получением более плотных пресспорошков и прессовок, разработкой методики подбора режимов прессования, соответствующих свойствам сырья и технологическим свойствам шихты, поиском модифицирующих добавок и т.д.

Технология мягкой или «ручной» формовки в последние годы получает всё большее распространение для производства лицевого кирпича со своеобразной поверхностью. Для неё в России ещё нет устоявшегося термина. В Западной Европе её называют «Softmud», что дословно переводится как «мягкая грязь». В основном её применяют для формования лицевого и клинкерного стенового кирпича с имитацией «ручной формовки». Сам принцип такой формовки существует уже тысячелетия. Вначале пластиичная масса глины формовалась вручную, потом стали работать с открытыми формами и только позднее с формами, имеющими днища. Для предотвращения прилипания массы к форме, она увлажнялась или осипалась песком. Избыточную глину срезали, потом формы поднимали и переворачивали днищем вверх, выбивая изделие. Собственно, это и есть именно способ пластического формования изделий (рис. 1.3). За последние 100 лет такой способ формовки при остающихся принципах стал механизированным – вплоть до полноавтоматических линий с производительностью до 40000 кирпичей в час. Лидером по производству оборудования для такого формования является голландская фирма «DeBoerB.V.» [4, 121]. Данной фирмой производятся как полностью автоматизированные линии, так и линии с минимальной механизацией (рис. 1.4.). Кирпич, отформованный данным способом, является более морозостойким в сравнении с экструзионным способом формования. Столетний опыт и практика использования изделий это подтверждают. Обусловлено это ориентацией и распределением пор различной величины в изделиях.

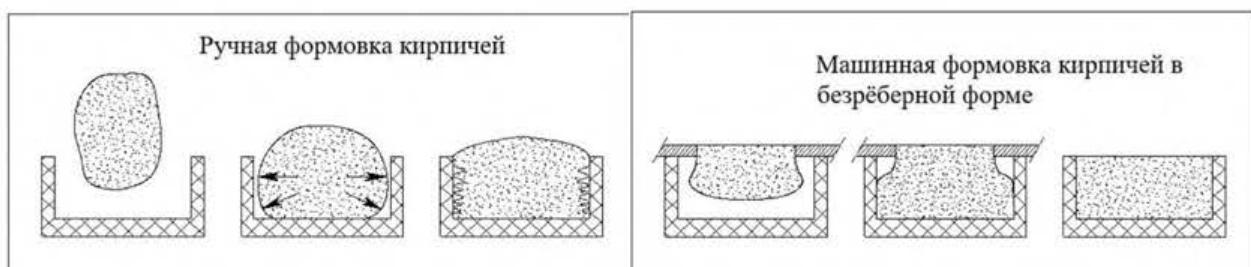


Рис. 1.3. Принцип пластического формования кирпича

Данная технология имеет хорошие перспективы в России, т.к. изготовление оборудования не представляет особой сложности для машиностроителей и уже имеются предприятия, которые работают по этому способу формования на само-

стоятельно изготовленном оборудовании. Однако, несмотря на кажущуюся простоту, данная технология требует детальной научно-технической проработки по многим аспектам – от сырьевой массы до подбора технологических параметров.



Рис. 1.4. Формующие машины фирма «De Boer B.V.»

Сушка изделий. Процесс сушки керамических изделий представляет собой превращение содержащейся в них воды из жидкого состояния в парообразное и дальнейшее её удаление в окружающую среду. При этом необходимым условием сушки является наличие внешнего источника тепла, нагревающего изделия. Наиболее сложной и ответственной операцией в этом плане является сушка кирпича-сырца, полученного экструзионным способом, а также кирпича «ручной формовки», изготовленного из высокочувствительного к сушке глинистого сырья. В последние годы каких-либо существенных изменений в разработке теории сушки и сушильных агрегатов не произошло. Наиболее распространенными в кирпичной промышленности являются туннельные, считающиеся более экономич-

ными, и камерные сушилки, используемые при большом ассортименте изделий. Также применяются противоточные сушилки с рециркуляцией и конвейерные сушилки [28-30]. Кроме различий по конструкции, сушилки обычно различаются:

- по режиму работы – периодического и непрерывного действия;
- по общему направлению движения агента сушки – вертикальное, горизонтальное и переменное;
- по направлению движения агента сушки относительно высушиваемых изделий – одностороннее, реверсивное, движение с прямотоком и с противотоком;
- по способу подвода и отвода агента сушки – сосредоточенный и распределенный;
- по кратности использования сушильного агента – с однократной и многократной циркуляцией;
- по методу подогрева агента сушки – с центральным и местным подогревом.

Достижением последних лет процесса сушки кирпича является полная автоматизация процесса. Выбор конкретного сушильного агрегата зависит от многих условий – свойств сырьевой смеси, вида и номенклатуры изделий, вида сушильного агента и т.д. Однако в любом случае, при подборе сырьевой смеси для изготовления кирпича, стараются получить смесь малочувствительную или среднечувствительную к сушке, с минимальной усадкой, хорошей влагопроводностью, т.е., чтобы затраты на сушку, как и количество брака, были минимальны – в идеале не более 1 %. Строительство сушилок на основе наработок ВНИИСтрома им. П.П. Будникова, НИИСтроммаша, УралНИИСтрома и хорошо известного зарубежного опыта, не представляет принципиальных трудностей.

Обжиг изделий. В технологии керамики обжиг является завершающей стадией производства. Процесс обжига заключается в высокотемпературной обработке сформованного и высушенного кирпича при заданных температурах в определённой газовой среде [2,7,28-30,79-82]. Под влиянием теплового воздействия в керамических массах происходит ряд физико-химических процессов, в результате которых формируются наиболее важные свойства керамического кирпи-

ча, определяющие его техническую ценность – прочность, плотность, морозостойкость, водостойкость, цвет и др. Основными типами печей при обжиге кирпича являются туннельные печи, меньшее распространение в настоящее время имеют кольцевые печи, и достаточно редкими являются камерные печи. Все указанные виды печей могут иметь различную конструкцию, однако принципы работы у них у всех одинаковы.

Туннельные печи отличаются высокой производительностью, автоматизацией и экономичностью. Их недостатками являются – неоднородность температурного поля по сечению обжигательного канала, обусловленная неравномерностью распределения газового потока по сечению печи за счёт гравитационного напора, возникающего в результате разности температур между газами в канале печи и окружающей атмосферой; неравномерность заполнения сечения обжигательного канала печи изделиями; негерметичность пода обжигательного канала печи; увеличенное потребление теплоты в нижних горизонтах печи за счёт нагрева вагонеток. Кольцевые печи имеют ряд своих характерных недостатков. Поэтому ещё в 1989 г. во Временном руководстве по проектированию предприятий по производству кирпича и керамических камней в п. 4.59 указывалось – «Проектирование кольцевых печей и их применение для новых заводов любых мощностей – запрещается. Исключение составляют кольцевые печи со съемным покрытием при реконструкции действующих заводов и строительства заводов малой мощности» [122].

Камерные печи имеют преимущества в плане регулирования режима обжига, газовой среды, однородности температурного поля по сечению печи, достижения высоких температур. Поэтому в странах Европы сохранилась традиция обжига КК в камерных печах. Сгруппированные в модули с возможностью перетоков горячего воздуха и использования отходящего тепла, на них можно добиться снижения существенных затрат на обжиг.

Основными достижениями при обжиге керамического кирпича последних десятилетий является автоматизация процесса обжига, а в последние годы и внедрение локального редукционного (восстановительного) обжига в туннельных пе-

чах. Особенности восстановительного обжига керамического кирпича изучались многими исследователями, однако внедряться он стал только в последние годы [100,123-130]. Связано это с возможностью автоматизированного управления процессом обжига.

Как известно, характер газовой среды обжига существенно влияет как на особенности физико-химических процессов, так и на свойства изделий. Обычно обжиг керамического кирпича проводят в окислительной среде, но при наличии в сырье углистых и органических примесей, что характерно для АПГиА, в некоторые периоды обжига создаётся восстановительная среда. Это требует чёткого регулирования соотношения «газ-воздух» в определённые моменты. Восстановительная среда может интенсифицировать процесс обжига, улучшить свойства изделий и сократить расход топлива на обжиг [2,40,131-134].

1.5. Краткая характеристика аргиллитоподобных глин и аргиллитов

Проведённый анализ сырьевой базы строительной керамики показал, что для производства клинкерного кирпича (КК) весьма перспективным сырьём могут оказаться аргиллитоподобные глины и аргиллиты (АПГиА). В дословном переводе данный термин означает: аргиллит – с греческого «*argillós*» (Αργιλός) – глина и «*lithos*» – камень; глина – общеславянское слово. Старославянское – «глинь»; болгарское – «гли́на, гни́ла»; чешское – *hlina*; сербохорватское – «гњила»; словенское – «*glína*». На древневерхненемецком «*glenan*» дословно означает «клейть, мазать» [135]. Как видно, в дословном переводе термин – «аргиллитоподобная глина» не совсем точен. Синонимами в английском языке являются слова: *mudstone* (*mud* – грязь, ил, глина; *stone* – камень), *claystone* (*clay* – глина, пластилин, клей; *stone* – камень). До настоящего времени не существует чёткого общепринятого «узаконенного» определения «аргиллитоподобная глина», хотя этот термин широко применяется в инженерно-геологической литературе. В основном нормативном документе, регламентирующем геологические работы по глинистому сырью, названия пород даны достаточно расплывчато [33]:

– глины – несцементированные связные пластичные осадочные породы, обладающие свойством образовывать с водой вязкую массу, способную формоваться и сохранять приданную ей форму. Обожжённая в огне – приобретает каменную твердость и крепость;

– аргиллиты – камнеподобные породы, не размокающие в воде, образующиеся в результате уплотнения и эпигенеза глин. По минеральному составу аргиллиты практически не отличаются от глин;

– глинистые сланцы – метаморфические плотные сланцеватые породы, состоящие из гидрослюд, хлорита, иногда каолинита, реликтов других глинистых минералов, кварца, полевого шпата и других неглинистых минералов.

В приведённом геологическом документе, как и в других, отсутствует понятие «аргиллитоподобная глина», а в определении аргиллитов заложено противоречие – по минеральному составу они не отличаются от глин, но в воде не размокают. Это вызывает определённые трудности, и на наш взгляд, является существенным сдерживающим научно-практическим фактором, препятствующим широкому внедрению АПГиА в производство различных видов керамики. Отсутствие чётких геологических и технологических признаков в названиях пород вызывает путаницу и истощенность в терминологии. На самом деле эта проблема очень серьёзная и кажется второстепенной только на первый взгляд. Порой добыть и изучить новое полезное ископаемое легче, чем правильно его назвать и классифицировать. Постепенное, эволюционное накапливание знаний заканчивается установлением новых закономерностей, служащих базой для разработки новых показателей, методов, методик, технологий. Параллельно необходимо обновление терминологии, но именно этот момент часто является тормозом, внося существенную путаницу в научные и технические понятия, поскольку в разных научных школах и регионах часто применяются различные термины. Это в полной мере относится и к глинистым породам, где нет общепринятых терминов и названий между геологами, технологами, работниками испытательных лабораторий и проектных организаций, нормативными документами и т. д. Это порождает недопонимание между различными специалистами и вызывает затруднения в разработке

методик испытаний, установлении требований к определённому виду сырья, разработке технологических схем производства и т.д. В общем смысле понятно, что аргиллитоподобные глины – это переходные разновидности между собственно глинами и аргиллитами и определить чёткие границы между этими породами невозможно, тем более, что для аргиллитов также имеется много определений, большинство из которых не учитывают их технологических свойств.

Учитывая вышесказанное и технологическую направленность данной работы, мы ориентировались на ГОСТ 21216-2014 «Сырьё глинистое. Методы испытаний» [38]. Данный нормативный документ распространяется на глинистое сырьё и устанавливает требования к средствам и процедуре проведения испытаний в целях оценки качества глинистого сырья. В данном документе в разделе «Термины и определения» п. 3.3 даётся характеристика камневидного глинистого сырья – **«сырье глинистое камнеподобное: Плотные и хрупкие глинистые породы влажностью 3-9 %, не размокающие или плохо размокающие в воде»**. По нашему мнению, аргиллитоподобные глины – это плотные глинистые породы, плохо размокающие в воде, а аргиллиты – не размокающие. На основе анализа научно-геологической и технической литературы, а также нормативных документов, в наших исследованиях под термином «аргиллитоподобная глина» мы понимаем, что это плотная глинистая осадочная горная порода, имеющая преимущественно нечётко выраженную слоистость, образующаяся в результате уплотнения и эпигенеза глин, которая при взаимодействии с водой медленно рассланцовывается и распадается на отдельные агрегированные частицы, способные при механическом воздействии диспергироваться и образовывать малопластичную и умеренно пластичную массу. Для аргиллитов же обязательно первоначальное механическое измельчение. Под термином «плохо размокающие в воде» следует понимать – размокают очень медленно, размокают при механическом воздействии и многократном увлажнении и высыхании. Под термином «не размокающие в воде» мы понимаем, что при 10-кратном увлажнении и высыхании первоначальные куски породы не распадаются на отдельные частицы или кусочки. Это подтверждается литературными данными и многочисленными испытаниями и указывалось в

наших публикациях и публикациях других авторов [136-145]. Для лучшего понимания особенностей вещественного состава и технологических свойств АПГиА необходимо рассмотреть условия их образования.

1.5.1. Происхождение аргиллитоподобных глин и аргиллитов

Формирование технологических свойств аргиллитоподобных глин и аргиллитов тесно связано с их генезисом, а также с теми процессами, влияние которых они испытали от времени формирования первичного глинистого осадка до его существенного преобразования. Накопление первичного осадка и первичных глин происходило в условиях умеренно-глубоководного фациального типа – глубины в среднем от 200 до 500 м и частично шельфа. Это довольно монотонные и однородные по литологическому составу отложения, прослеживающиеся на больших площадях. Минеральный состав первичного глинисто-органического осадка мог быть достаточно разнообразен. Это зависит от вида выветриваемых пород, слагающих сушу – при выветривании кислых магматических пород образовывались гидрослюды и каолинит, при выветривании основных пород, содержащих значительное количество Mg и Ca, образуется монтмориллонит, который может образовываться и в морской среде – путем трансформации гидрослюд и слюд. Однако основными минералами являются, как правило, гидрослюды, смешанослойные минералы, затем каолинит и только потом монтмориллонит [146-153].

При попадании в водную среду глинистые частицы и минералы формируют вокруг себя двойной электрический слой и образуется дисперсная система. Под влиянием гравитационных сил в процессе седиментогенеза они сближаются и начинают взаимодействовать. Характер взаимодействия частиц и скорость осаждения на дно седиментационных бассейнов различны и зависят от их формы, минерального состава, размера и химического состава водной суспензии. Глинистые минералы, например, смешанослойные, смектиты и некоторые гидрослюды, находясь в водной среде во взвешенном состоянии, образуют вокруг себя развитую гидратную пленку, что затрудняет их коагуляцию с образованием микроагре-

гатов. По этой причине они не осаждаются в мелководных частях седиментационного бассейна и выносятся в более глубоководную его часть, что обуславливает их накопление в осадках, сформировавшихся в условиях шельфа средних глубин и умеренно-глубоководных глубин. Глинистые минералы группы каолинита обладают меньшей устойчивостью в природных дисперсиях по сравнению с вышеуказанными, что объясняется относительно большими размерами самих частиц и слабым развитием вокруг них диффузных слоёв. Поэтому они могут интенсивно агрегировать и ещё больше увеличивать свои размеры, образуя микроагрегаты, которые осаждаются на ранней стадии седиментогенеза и выпадают в осадок шельфа вместе с песчано-пылеватым материалом [146-153].

После формирования глинистого осадка на протяжении десятков миллионов лет происходило его погружение и уплотнение под внешними нагрузками от вышележащих толщ. Формирование АПГиА происходило, при погружении первичных глинистых пород на глубины в среднем 1000-3000 м, что соответствует раннему этапу катагенетических преобразований, при воздействии высокого геостатического давления (20-60 МПа) и повышенных температур. Создаются условия для начала цементации пород за счёт перенасыщения порового раствора кремнисм и гидрослюдизации глинистых минералов в условиях избытка калия. При этом между частицами формируются переходные контакты ионно-электростатической природы, а фазовые контакты цементационного, более прочного типа в них окончательно и полностью ещё не сформировались. Процесс продолжается до перехода изотермической границы в 65-70 °С. В отличие от цементационных, характерных для этой стадии литогенетических преобразований глинистых пород, ионно-электростатические связи в переходных контактах являются частично обратимыми [146-154]. Поэтому при механическом воздействии и гидратации аргиллитоподобных глин и аргиллитов переходные ионно-электростатические контакты частично преображаются в точечные, затем в коагуляционные, разной степени пропорциональности. Аргиллитоподобные глины в той или иной мере не устойчивы к гидратации, поэтому подвержены процессам выветривания. Аргиллиты более устойчивы к гидратации. В некотором смысле, по аналогии с технологическими

процессами в керамике, можно говорить, что аргиллитоподобные глины – это «слабоотпрессованные» природой глины, а аргиллиты «сильноотпрессованные» с наложением химико-минералогических преобразований. При этом удельные давления «природного и технологического» прессования примерно совпадают.

В результате геологических процессов, толщи АПГиА оказываются на поверхности Земли или близко к ней. На поверхности происходит гравитационное и физико-химическое разуплотнение, формируется вторичная трещиноватость, образуются макро- и микротрещины, которые не всегда проявляются и видны только под микроскопом. Формируется зона (кора) выветривания, мощностью от нескольких метров до десятков метров в зависимости от рельефа, гидрогеологических и климатических условий. Генетически аргиллитоподобные глины и аргиллиты связаны с алевролитами, песчаниками, известняками, а в Восточном Донбассе и с углами. Типичным является чередование пластов этих пород. Часто, можно наблюдать между пластами алевролитов и песчаников пласти АПГиА, их чередование между собой. Иногда между пластами песчаников встречаются пласти аргиллитоподобных каолиновых глин (рис. 1.5), когда на стадии катагенеза не было возможности для удаления химически связанный воды глинистых минералов.



Рис. 1.5. Пласт аргиллитоподобной каолиновой глины между пластами песчаника на Кондаковском месторождении песчаников

1.5.2. Химико-минералогический состав

Минеральный состава АПГиА достаточно разнообразен, но с преобладанием гидрослюдистых минералов (в среднем 50-70 %). Почти всегда присутствует каолинит, хлорит, а в аргиллитоподобных глинах может присутствовать в небольшом количестве и монтмориллонит. В целом же, по минералогическому составу можно выделить гидрослюдистые, гидрослюдисто-каолинитовые и полиминеральные АПГиА. Наибольшим распространением пользуются первые и вторые. Связано это с условиями образования – воздействием высоких давлений и повышенных температур на первичные глины, в результате чего происходит иллитизация (гидрослюдизация) смектитов – переход монтмориллонитового компонента глин в гидрослюды. При погружении осадочных толщ ниже уровня критических температур и давлений, содержащиеся в глинах пакеты смектитовой фазы, превращаясь в иллиты, выделяют кристаллизационную воду, при этом уменьшается объём иллитовых пакетов глинистой породы и возрастает её пористость, т.е. вблизи границы иллитизации возникает зона разуплотнения глин. Ниже, под действием геостатического давления, иллитовая глина уплотняется, а поровые воды отжимаются в зону разуплотнения, где возникают сверхвысокие пластовые давления. Глинистые породы литифицируются и теряют полностью или частично пластичность [50, 146-156]. Гидрослюды представлены различными морфологическими типами и включают в себя следующие минералы – гидромусковит, иллит, глауконит и браммалит и др. Основным элементом гидрослюды является слой, состоящий из двух сеток кремнекислородных тетраэдров с одной октаэдрической сеткой между ними. Вершины тетраэдров каждой кремнекислородной сетки повернуты к центру структурного элемента и связываются с октаэдрической сеткой. В иллитовой решётке около 15 % кремния (Si^{4+}) замещены ионами алюминия (Al^{3+}), причём избыточные заряды компенсируются в основном ионами калия. Помимо глинистых минералов в АПГиА всегда присутствуют кварц, полевые шпаты, слюды, глауконит, опал, халцедон, оксиды железа и целый ряд акцессор-

ных минералов. Практически всегда они содержат углефицированное органическое вещество.

По химическому составу АПГиА не имеют принципиальных отличий от гидрослюдистых и гидрослюдисто-каолинитовых глин. Усреднённый химический состав характеризуются содержанием, % по массе: SiO_2 – 50,0-64,0; Al_2O_3 – 15,0-28,0; Fe_2O_3 4,0-8,0; CaO – 0,5-7,0; MgO – 1,0-3,0; K_2O – 2,5-4,5; Na_2O – 1,0-2,0. Особенностью являются повышенное содержание Al_2O_3 в сравнении с суглинками, K_2O и MgO , что согласуется с минералогическим составом.

Для АПГиА характерны ориентированные структуры – параллельное расположение чешуек глинистых минералов и слюд. Текстура скорлуповатая, часто с характерными тонкоплитчатыми отдельностями. При длительном увлажнении АПГ распадаются преимущественно по микротрецинам и плоскостям напластования на отдельные частицы. При попаременном увлажнении и высыхании медленно диспергируются на листоватые чешуйки. Аргиллиты при таких условиях лучше сохраняют целостность [137-141,144-147].

Как видно, химический и минералогический составы АПГиА благоприятны для производства клинкерного кирпича. Кремнезёмистый модуль ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{RO}_2$) у них в среднем составляет от 3 до 4 [1,2]. Повышенное содержание Al_2O_3 расширяет интервал спекания и повышает вязкость расплава, что позволяет снизить деформации кирпича при обжиге. Повышенное содержание оксидов калия и натрия, являющихся сильными плавнями предполагает легкоплавкость сырья и хорошую спекаемость. Преобладание оксида калия над натрием способствует расширению интервала спекания. Повышенное содержание оксидов железа предопределяет получение черепка от красного, красно-коричневого, вишнево-красного до тёмно-фиолетового цвета. Минералогический состав и структура АПГиА предопределяют их невысокую пластичность, малую воздушную усадку, низкую и среднюю чувствительность к сушке. Однако, учитывая особенности данного вида сырья, необходимы детальные лабораторно-технологические исследования.

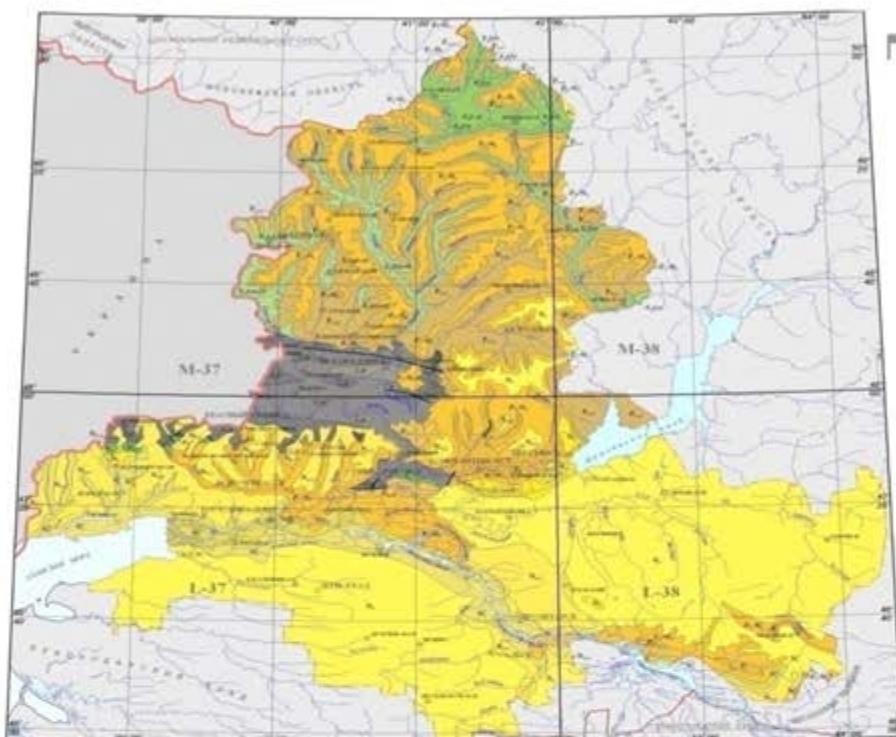
1.5.3. Распространённость и типы месторождений

АПГиА имеют широкое распространение во многих регионах России – это все угледобывающие регионы, а также Урал, Сибирь, Дальний Восток, юг России. Запасы их огромны и составляют сотни миллиардов тонн. К сожалению, данное сырьё практически не применяется для производства строительной керамики. Работают лишь единичные заводы по устаревшим технологиям и, тем не менее, имеется небольшой положительный опыт отдельных небольших кирпичных заводов, использующих аргиллиты – Адербиевский в Краснодарском крае, Богословский в Свердловской области, кирпичный завод в поселке «Изыхские копи» в республике Хакасия. Следует отметить, что вовлечение в производство керамики нетрадиционных сырьевых материалов – АПГиА, глинистых сланцев, алевролитов и переходных разновидностей между этими видами пород, является общемировой тенденцией. Особенно интенсивно эти работы проводятся в США и Китае.

Что касается юга России, АПГиА широко распространены в Восточном Донбассе (Ростовская область, рис. 1.6) и практически по всему Предкавказью и Кавказу (рис. 1.7). Как видно, площади распространения аргиллитоподобных глин и аргиллитов достаточно обширны. В Ростовской области они генетически связаны с месторождениями песчаников, алевролитов, угля. На Кавказе, в силу особенностей тектонических структур, выходы данного сырья прослеживаются в субширотном направлении. Мощности выходов на дневную поверхность достигают десятков и даже сотен метров [46,47, 148-152,156-159]. Для выявления наиболее перспективных месторождений аргиллитоподобных глин и аргиллитов, и соответственно способов их разработки, мы условно разделили их на 5 типов.

Первый тип – это месторождения, которые целенаправленно разведывались для производства изделий стеновой керамики, черепицы и других видов керамических изделий. Таких месторождений по всей стране разведано и разрабатывается единицы. В основном они используются как добавка, улучшающая свойства основного глинистого сырья. Связано это с рядом объективных и субъективных факторов – отсутствие чётких поисковых критериев, геолого-

технологической классификации, общепринятой методики оценки и испытаний данного сырья, разработанных современных технологических линий для данного вида сырья, не изученность технологических свойств и т.д.



■ – районы распространения АПГиА

Рис. 1.6. Геологическая карта Ростовской области

Второй тип, это месторождения, разведанные для других целей. Это в основном месторождения аргиллитов, разведанные для производства керамзита и цемента (глинистый компонент). К примеру, в Ростовской области в 60-70-х годах прошлого века было разведано несколько крупных месторождений аргиллитов и глинистых сланцев как керамзитовое сырьё с утвержденными запасами в десятки миллионов м³ для производства керамзита по сухому способу [160]. Традиционно среди геологов нашего региона (по вине геологов-угольщиков) всё это называлось и называется глинистыми сланцами, хотя даже сам термин «глинистые сланцы» является противоречивым. По Логвиненко Н.В., глинистые сланцы – это плотные сланцеватые глинистые породы, не размокающие в воде и имеющие ничтожную пористость (менее 1-2 %) [50]. Для технолога здесь наблюдается явное противоречие, т.к. если есть слово «глинистый», значит, присутствуют глинистые мине-

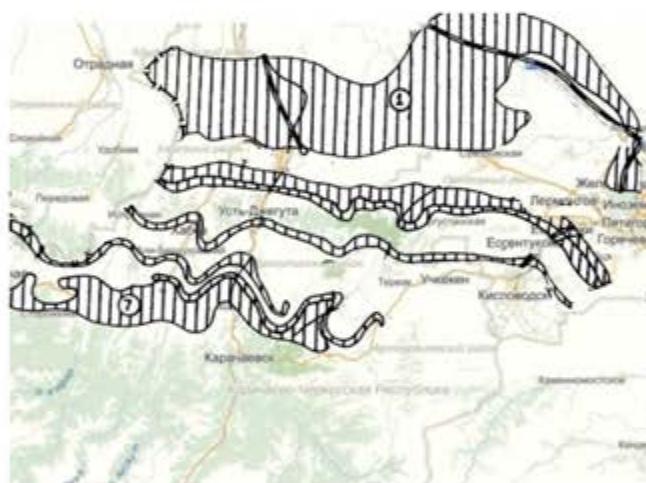
ралы и значит, порода должна распускаться в воде и обладать пластичностью в природном или измельчённом виде. Эти нестыковки в терминологии сыграли весьма отрицательную роль в изучении аргиллитоподобных глин и аргиллитов.



Районы Новороссийска



Районы Майкопа, Туапсе, Апшеронска



Районы КЧР, юга Ставропольского края



Районы Минвод, Нальчика



Районы КБР и РСО



Районы Чеченской республики и Ингушетии
Рис. 1.7. Районы распространения АПГиА на юге России

Однако производство керамзита по сухому способу не позволило получать «лёгкий» керамзит. В основном насыпная плотность была выше 500 кг/м³. В настоящее время в Ростовской области работает лишь один небольшой завод в г. Красный Сулин, выпускающий керамзит марок М600-700. Разведанные ранее месторождения – Мамонтовское, Замчаловское, Владимировское, Власово-Аютинское, Южно-Черсиковское, Кульбакинское, Новопавловское и др. являются не востребованными. Данные месторождения требуют переоценки как сырьё для производства КК, да и не только клинкерного, а также сырья для получения всех видов изделий стеновой керамики. В любом случае переоценить месторождение проще, дешевле и быстрее, чем искать новое. Кроме того, на многих месторождениях сохранились отвалы, т.к. для производства керамзита используется фракция более 10 мм. Всё что меньше – идёт в отвалы. За многие десятилетия таких отвалов скопилось десятки миллионов тонн (рис. 1.8). Верхние слои отвалов выветрелые, и они уже частично подготовлены для производства.

Третий тип месторождений АПГиА – это полутное сырьё и отвалы при разработке месторождений песчаников, алевролитов и плотных известняков, разрабатываемых в основном для получения щебня, и с которыми они генетически связаны. Учитывая масштабы разработок и объёмы, уходящие в отвалы, запасы которых исчисляются сотнями миллионов тонн – это наиболее интересный с практической точки зрения тип месторождений, который требует доизучения и переоценки, т.к. они уже разрабатываются, не требуются затраты на добычу и имеется возможность их детального изучения. На наиболее крупных разрабатываемых месторождениях, мощность пластов аргиллитоподобных глин, также, как и аргиллитов, идущих в отвалы, составляет десятки метров (рис. 1.9, 1.10).

Четвёртый тип – это техногенные месторождения шахтных отвалов Восточного Донбасса, сформировавшиеся в результаты добычи угля неглубокой разработки – терриконники (рис. 1.11). Запасы их огромны. Основным литологическим типом пород терриконников являются аргиллитоподобные глины, аргиллиты, алевролиты и переходные разности между ними. Некоторые терриконники с изначально повышенным содержанием углистого вещества имеют различную степень



Рис. 1.8. Отвалы АПГиА на Замчаловском карьере

термической изменчивости, обусловленную особенностями вещественного состава пород, распределением очагов пожара, интенсивностью горения. Однако большинство терриконников затронуты лишь процессами выветривания [143]. Выветривание, как правило, не распространяется на достаточно большую глубину. Минералогический состав преимущественно каолинит-гидрослюдистый, однако встречаются и преимущественно гидрослюдистые терриконники. Данный тип месторождений требует особого изучения, т.к. он отличается невыдержанностью состава сырья и может содержать повышенное количество угольной составляющей.



Рис. 1.9. Пласт АПГ на Жирновском карьере



Рис. 1.10. Отвалы АПГ при разработке Жирновского карьера



Рис. 1.11. Типичный терриконик в пос. Шолоховский сложенный АПГиА

Пятый тип месторождений – это побочные продукты, образующиеся при переработке террикоников с целью выделения угля. Содержание угля в не перегоревших террикониках составляет 15-25 % и их разработка экономически оправдана. Это новый тип техногенного сырья, т.к. такие работы начались только 5-7 лет назад. В Ростовской области этим занимаются несколько крупных предприятий (рис. 1.12). Побочные продукты представляют собой измельчённые АПГиА различного зернового состава – менее 1 мм, 1-3 мм и 3-6 мм. Как правило, тонкодисперсный материал – менее 1-3 мм, представляет собой практически готовую шихту для производства стеновой керамики и клинкерного кирпича.



Рис. 1.12. Переработка террикоников на ООО «Пирамида»

Как видно, имеется несколько потенциально перспективных типов месторождений АПГиА. Выбор какого-либо месторождения с практической точки зрения зависит от конкретных условий. С научной точки зрения и, исходя из цели, задач и объема выполняемой работы, для наших исследований наиболее интересными являются месторождения первого, второго и третьего типа.

1.6. Рабочая гипотеза, цель и задачи исследований

На основании литературных данных и результатов ранее проведённых исследований в основу работы положена следующая **рабочая гипотеза**: получение клинкерного кирпича с широким диапазоном свойств возможно за счёт предлагаемой ресурсо- и энергосберегающей технологии на основе плохо размокающего камнеподобного глинистого сырья – аргиллитоподобных глин и аргиллитов, образовавшихся в результате эпигенеза и катагенеза глин, обладающих плотной структурой, особым вещественным составом и технологическими свойствами.

В соответствии выдвинутой гипотезой сформулирована **цель исследований** – разработка научных основ и технологических принципов получения клинкерного кирпича низкотемпературного спекания с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов и внедрение результатов исследований в производство.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи, которые приведены в введении данной диссертационной работы.

2. ВЫБОР ОБЪЕКТОВ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Структурно-методологическая схема проведения исследований

Структурно-методологическая схема проведения комплекса исследований по получению клинкерного кирпича на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов представлена на рисунке 2.1.

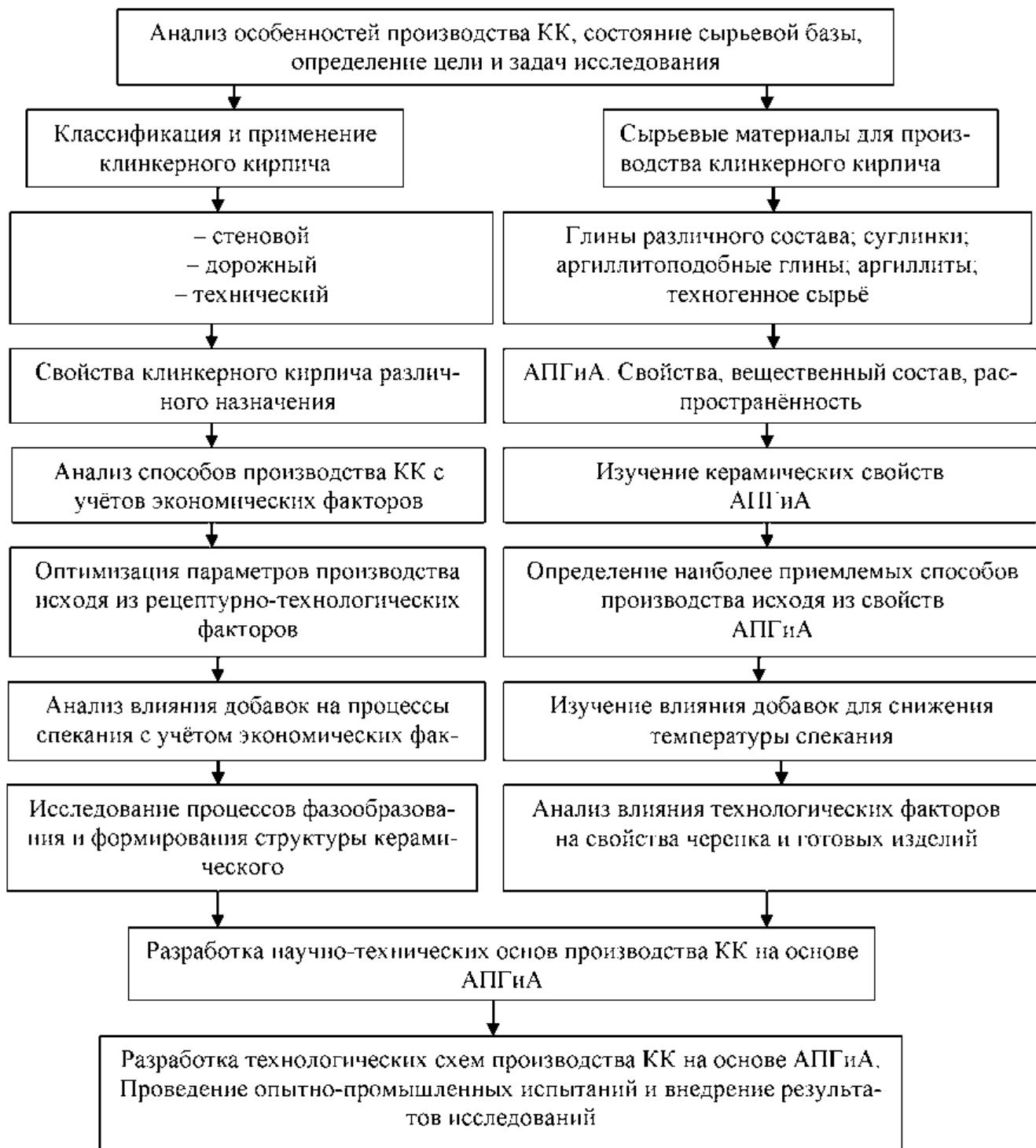


Рис. 2.1. Структурно-методологическая схема проведения исследований

Представленная схема отражает логическую последовательность проведения исследований в указанном направлении, начиная с анализа задач по производству клинкерного кирпича, состояния сырьевой базы, определения цели и задач исследования и заканчивая практическим внедрением полученных результатов. Исходя из положений рабочей гипотезы, выполнение данных исследований было обеспечено тщательным изучением вещественного состава и структурных особенностей аргиллитоподобных глин и аргиллитов, определением их керамических свойств, и свойств изделий, полученных на их основе, обобщением накопленных эмпирических фактов и выявленных закономерностей, детальным исследованием процессов фазообразования и формирования структуры керамического черепка. На основании этого были разработаны общие научно-практические положения, позволяющие объяснять и прогнозировать установленные факты при получении клинкерного кирпича на основе АПГиА с учётом их особенностей.

Проведенные исследования основывались на том, что АПГиА – это камне-видные плохо размокающие в воде глинистые породы со специфичным составом. Для данных пород нет общепринятых методик испытаний, нет геологотехнологических критериев их поисков, разработанных технологических схем производства для изделий стеновой керамики и клинкерного кирпича.

Разработанные научно-практические методы получения КК на основе АПГиА, результаты опытно-промышленных испытаний и внедрения, позволили разработать критерии их геолого-промышленной оценки и основы для разработки методики испытаний. Предложены варианты технологических схем производства, позволяющие спроектировать и построить современные заводы, выпускающие конкурентоспособную продукцию на базе отечественного оборудования.

2.2. Обоснование и выбор сырьевых материалов

В основу выбора АПГиА для исследований легли: анализ наших предварительных работ, литературные данные, а также геологические материалы по данной теме территориальных фондов геологической информации Южного и Северо-

Кавказского федеральных округов. Всего за время исследований было изучено несколько десятков различных типов месторождений и проявлений АПГиА. Выбор различных месторождений заключался в том, чтобы рассмотреть все литологические разновидности данных пород. На выбранных месторождениях и проявлениях отбирались представительные лабораторно-технологические пробы. Предварительными исследованиями устанавливалась принципиальная возможность получения клинкерного кирпича на их основе. Многочисленные эксперименты показали, что принципиальных отличий по составу и свойствам между АПГиА различных районов и типов месторождений нет. Это обусловлено их первичным морским генезисом и степенью литификации [141,142,146-153]. Различия в основном касаются геологического строения, особенностей разработки, географо-экономических условий и т.д. Исходя из степени литификации, типа месторождения и расположения, в качестве **базовых месторождений** были выбраны Адербиевское, Жирновское и Замчаловское месторождения.

Адербиевское месторождение аргиллитоподобных глин находится в селе Адербиевка Геленджикского района Краснодарского края. Месторождение было разведано в 1978 г. для производства рядового керамического кирпича. Полезное ископаемое представлено мощными пластами аргиллитоподобных глин и аргиллитов (рис. 2.2.). В настоящее время не разрабатывается, т.к. завод находится на реконструкции.



Рис. 2.2. Адербиевское месторождение. Выходы аргиллитоподобных глин

Жирновское месторождение находится в Тацинском районе Ростовской области в 1,5-3 км от ж-д. ст. Жирнов на левом берегу р. Быстрая. Месторождение разрабатывается на флюсовые известняки, а также песчаник и известняки на щебень. Аргиллитоподобные глины и аргиллиты находятся во вскрыше месторождения и являются попутным сырьем (рис. 1.9, 1.10). Их мощность достигает 37 метров. Учитывая масштабы разработок, в отвалах скопились десятки миллионов тонн ценного сырья, и отвалы продолжают увеличиваться. Площадь, занимаемая ими, составляет около 200 га. Рядом располагается еще несколько подобных месторождений – Аланасовское, Богураевское, Потаповское и др.

Замчаловское месторождение расположено 4,5 км к западу от ж.д. ст. Замчалово Красносулинского района Ростовской области. Разведывалось в 1952 г. и доразведывалось в 1975 г. как сырье для производства керамзита. Полезное ископаемое представлено аргиллитами. В настоящее время не эксплуатируется. Запасы полезного ископаемого 6,5 млн. м³. Возможен прирост запасов. Мощность пласта аргиллитоподобных глин достигает 40 метров. На месторождении сохранились около 3 млн. тонн отсевов аргиллитов фракции менее 10 мм, являющиеся отходом при производстве керамзита по сухому способу (рис. 1.8). Верхние слои отсевов уже частично выветрились и являются почти готовой сырьевой смесью.

По степени литификации Адербиевское месторождение представлено типично аргиллитоподобной глиной, Жирновское – переходной разновидностью между аргиллитоподобной глиной и аргиллитом, Замчаловское месторождение представлено типичным аргиллитом. Адербиевское месторождение относится к первому типу месторождений, Замчаловское месторождение относится ко второму типу, Жирновское относится к третьему типу.

Особенности состава и свойств АПГиА, а также установленные технологические закономерности с различной степенью детальности проверялись на ряде других месторождений и крупных проявлений данного сырья – Даховское (Республика Адыгея), Красногорское, Важненское (КЧР), Куевское, Афипское (Краснодарский край), Черекское, Боксанское (КБР), Ново-Исправненское, Алибердуковское, Сары-Тюзское, Важненское (Ставропольский край), Нижне-Унальское,

Верхне-Фиакдонское (РСОА), Тумкалинское (ЧР), Готлихское (РД), Мамонтовское, Владимировское, Южно-Черевковское, Власово-Аютинское, Горняцкое, Кульбакинское, Новопавловское, Потаповское (Ростовская область). Также в Ростовской области был изучен ряд террикоников и продуктов их переработки, сложенных аргиллитоподобными глинами и аргиллитами.

Для установления возможности усиления спекания керамических масс на основе АПГиА, а также снижения температуры обжига клинкерного кирпича, в наших исследованиях, на основе технико-экономического анализа и результатов литературного обзора по данной теме, использовались плавни различных видов и интенсификаторы спекания. Для этих целей мы изучали влияние доломита Боснийского месторождения (ОАО «Кавдоломит», ТУ-5743-002-00285132-2010 «Доломит молотый марки 20-0,10 ДМ», ТУ-5716-001-00285132-2011 «Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей»), апатитовый концентрат (ЗАО «Северо-западная фосфорная компания», ТУ 2111-001-64700723-2014 «Концентрат апатитовый»), колеманит молотый – борат кальция с химической формулой $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ («Горно-химическая компания Бор») и стеклопорошок боя оконного стекла, получаемый при производстве стеклопакетов, полученный в лабораторных условиях.

2.3. Методики проведения исследований

Лабораторно-технологические пробы АПГиА массой 300-500 кг отбирались на конкретных месторождениях и формировались из рядовых точечных проб, не содержащих растительных, почвенных и инородных включений. Отбор представительных проб производился с условием максимально полной характеристики полезного ископаемого исходного месторождения. Базовые пробы сырья на первом этапе подсушивались до воздушно-сухого состояния, при необходимости измельчались на лабораторной щековой дробилке, после чего производился рассев до необходимого зернового состава. Подготовленные таким образом материалы хранились в сухих условиях до использования.

Исследования базовых проб проводились по следующему алгоритму:

- определение химико-минералогического состава и структурных особенностей;
- изучение обжиговых и дообжиговых керамических свойств методом пластического и компрессионного формования по предлагаемым методикам применительно к камнеподобному глинистому сырью;
- испытания лабораторных образцов и стандартных изделий;
- определение и установление влияния и взаимосвязи различных технологических факторов на свойства готовых изделий;
- исследование минералогических, фазовых и структурных преобразований, происходящих при обжиге.

За основу при проведении исследований взяты действующие нормативно-технические документы, общепринятые методики и рекомендации, а также собственно авторские методики для получения максимально возможной достоверности результатов [30-38,50,140-145,152-156].

2.3.1. Изучение химико-минералогического состава

Химический состав АПГиА и обожжённых образцов определялся в соответствии с требованиями ГОСТ 21216-2014 «Сырьё глинистое. Методы испытаний». Петрографические исследования проводились на поляризационных микроскопах «POLAM» различных модификаций путём изучения шлифов. Также изучение материалов осуществлялось с помощью бинокулярных и цифровых микроскопов. Учитывая микрозернистую и криптокристаллическую структуру сырьевых материалов и обожжённых изделий использовались рентгенофазовый и термический методы исследований, а также электронная микроскопия.

Рентгенофазовые исследования проводились на приборе ARL X'TRA с шириной щелей 2-4-1-0,5. Условия съемки на дифрактометре ARL X'TRA: интервал – 5-70°; скорость: 5-6 град/мин; напряжение – 40 кВ; ток – 30 мА. Расшифровка дифрактограмм проводилась с использованием стандартных методик, путем сооп-

ставления с аналогичными исследованиями, а также с использованием международных баз данных [142,147,148, 161-164]. Термические анализы проводились на приборе NETZCH STA 449 C. Навески нагревались до температуры 1000-1100 °C. Анализ полученных результатов выполнялся с использованием соответствующих методик и ранее опубликованных данных [147,164-167].

Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающих электронных микроскопах различных модификаций методом одноступенчатых самооттеняемых угольных реплик и на растровых сканирующих микроскопах с точечным спектральным анализом.

Определение гранулометрического состава проводили на лазерном дифракционном анализаторе модели NanoTec2 (Германия). Диапазон работы датчиков данного прибора составляет от 0,1 до 600 мкм. Прибор оснащен устройством механического диспергирования в жидкостях (в нашем случае в воде) и ультразвуковой ванной, с мощностью 70 Вт с частотой вибрации 36 кГц.

2.3.2. Лабораторно-технологические испытания

Учитывая, что АПГиА являются камнеovidным сырьём, при использовании стандартных методик делалась поправка на то, что некоторые свойства зависят от степени измельчения исходного сырья – это содержание крупнозернистых включений, пластичность, формовочная влажность, усадка и т.д. При проведении технологических исследований учитывались требования нормативных документов, и прежде всего ГОСТ 21216-2014 «Сырьё глинистое. Методы испытаний», а также рекомендации ведущих специалистов в области испытаний глинистого сырья и керамики [27,32-36,114,115,140].

При пластическом способе испытаний сырьё после измельчения увлажнялось до необходимой формовочной влажности и вылеживалось в условиях, исключающих подсушку массы, в течение 24-48 часов. Далее производилось формование стандартных образцов: кубиков с размерами 50 x 50 x 50 мм, кирпичиков с размерами 67 x 30 x 15 мм и балочек с размерами 135 x 30 x 15 мм. Для

проведения контрольных испытаний изготавливались образцы-кирпичи стандартных размеров: 250 x 120 x 65 мм и 200 x 100 x 50 мм. Отформованные образцы выдерживали в естественных условиях в течение суток при отсутствии сквозняков, а затем подсушивались в сушильном шкафу в течение 24 часов при максимальной температуре 90 ± 5 °С. После сушки проводился осмотр образцов с фиксацией всех изменений внешнего вида, определялась воздушная усадка. Обжиг производился в лабораторных электрических печах ЭКПС с объёмом камер 50-200 литров с автоматическим управлением режима обжига со средней скоростью подъёма температуры 1-3 °/мин и выдержкой при максимальной температуре 1,5-2 часа по установленному режиму при температурах 900-1150 °С. При компрессионном способе формования подготовленный пресспоршок равномерно увлажнялся до необходимой влажности и вылеживался в течение 2-4 часов. Далее производилась формовка образцов на лабораторном прессе двухступенчатым прессованием с двусторонним приложением нагрузки и заданной скоростью. Лабораторные образцы представляли собой цилиндры диаметром и высотой 50 мм, образцы-кубики 50 x 50 x 50 мм и образцы-балочки размером 135 x 30 x 15 мм и 160 x 40 x 40 мм. Удельное давление прессования составляло от 10 до 50 МПа. Для контрольных испытаний изготавливается кирпич стандартных размеров.

Отформованные образцы подсушивали в течение суток при комнатной температуре или сразу помещались в сушильный шкаф. После сушки проводился осмотр образцов с фиксацией всех изменений внешнего вида, определялась воздушная усадка и затем образцы помещались на обжиг. Плотность прессовок в пересчёте на твердую фазу определялась методом расчёта и контролем сухих образцов [35,36,115]. Обжиг лабораторных образцов компрессионного формования проводился по режимам, аналогичным для образцов пластического формования.

2.4. Методология математического планирования экспериментов

Изучение влияния технологических факторов на свойства изделий осуществлялось с использованием методов математического планирования экспери-

ментов. Планирование экспериментов и их математическая обработка результатов осуществлялось с помощью двухфакторного симплекс-суммированного плана эксперимента [168-170]. Варьируемые факторы выбирались из условий, что их параметры имеют количественную характеристику и являются значимыми для заданных критериев оценки системы. На основании предварительно проведённых экспериментов принимался основной уровень варьирования каждого фактора.

Обработка результатов экспериментов выполнялась с применением специальных программ – Microsoft Excel, Approxim, Advanced Grapher 2.2, Matlab и др. Для обеспечения достоверности результатов экспериментов необходимое число идентичных измерений определялось по формуле:

$$n = \frac{\sigma^2 \cdot 100^2}{\alpha^2 \cdot R^2} \quad (2.1)$$

Среднеквадратичное отклонение рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R})^2 \cdot m_i}{m-1}} , \quad (2.2)$$

$$\text{где } \bar{R} = \frac{\sum R_i \cdot m_i}{\sum m_i} \quad (2.3)$$

где m – общее количество образцов;

m_i – количество образцов имеющих одинаковую величину отклика;

R_i – значения измеряемых величин.

Вариационные коэффициенты рассчитывались по формуле:

$$V = \pm \frac{\sigma}{R} \cdot 100 \quad (2.4)$$

Относительную погрешность (точность оценки) определялись по формуле:

$$E_{\alpha} = t_{\alpha} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{m}} \quad (2.5)$$

где t_{α} – коэффициент Стьюдента (табличное значение);

$\frac{\sigma}{\sqrt{m}}$ – S_x – исправленное среднеквадратичное отклонение.

Относительная погрешность среднего результата при заданном уровне значимости рассчитывали по формуле:

$$\Delta = \frac{E_a}{R} \cdot 100 = \frac{f_a \cdot \sigma}{\sqrt{m} \cdot R} \cdot 100, \quad (2.6)$$

Для обработки результатов экспериментов в качестве аппроксимирующего уравнения принимали полином второго порядка имеющего вида:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j, \quad (2.7)$$

где Y – параметр выхода (исследуемый показатель);

X_i, X_j – варьируемые факторы;

K – число факторов;

b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} , – коэффициенты уравнения регрессии.

Коэффициенты регрессии на значимость оценивались по t -критерию Стьюдента. Адекватность полученных моделей по отношению к реальным системам проводили по критерию Фишера (F – критерий) при значении $\alpha = 0,05$ и $f_1 = m-n-1$, $f_2 = m - (k - 1)$, где m – число опытов (строк матрицы Y), n – число значимых коэффициентов уравнений регрессии, k – число повторов опытов.

На основании полученных уравнений регрессии проводился анализ влияния технологических факторов на исследуемые свойства. Для этого по полученным уравнениям регрессии строились графические модели и зависимости.

Необходимое количество образцов для проведения экспериментов рассчитывалось по формуле:

$$N = t^2 \cdot v^2 / p^2 \quad (2.8)$$

где t – коэффициент обеспеченности (равный 2 при обеспеченности 95 %);

v – коэффициент изменчивости;

p – допустимая ошибка (обычно принимается 5-10 % в зависимости от вида эксперимента).

Определено, что минимально необходимое количество образцов в каждой серии экспериментов должно быть не менее пяти – $N = 5$.

3. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И КЕРАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРГИЛЛИТОПОДОБНЫХ ГЛИН И АРГИЛИТОВ

При выполнении данной диссертационной работы было изучено 24 месторождения и крупных проявления аргиллитоподобных глин и аргиллитов (АПГиА) Ростовской области, Краснодарского и Ставропольского краёв и республик СКФО. При их изучении особое внимание обращалось на степень литификации, содержание оксида алюминия и калия, содержание органики, сернистых соединений, дообжиговые и обжиговые керамические свойства и другие признаки, т.к. именно по ним можно наиболее объективно классифицировать данное сырьё с технологической точки зрения и оценить их пригодность для производства стено-вого и дорожного клинкерного кирпича. Химико-минералогический состав, керамические свойства, фазовые преобразования и технологические особенности, а также другие выявленные закономерности показаны на примере наиболее типичных разновидностей и месторождений данного сырья.

3.1. Химико-минералогический состав и структурные особенности

3.1.1. Химический состав

Химический состав некоторых из изученных проб типичных разновидностей АПГиА, которые использовались при проведении исследований, приведён в таблице 3.1. По химическому составу, в комплексе с другими методами исследований, можно с достаточной степенью достоверности судить о пригодности данного сырья для производства тех или иных видов керамики. При изучении химического состава следует иметь в виду, что тот или иной оксид может входить в состав разных соединений или находиться в свободном виде. Соответственно и роль, которую он выполняет, может быть различна. И здесь важным моментом является не сам химический состав как таковой, а его интерпретация с прогнозированием технологических свойств сырья и свойств, планируемых к производству изделий применительно к различным разновидностям АПГиА. При этом следует

иметь в виду, что химический состав для многих глинистых минералов не является строго постоянной величиной [2,50,137,138,142,144,154-157].

Как следует из представленных данных (таблица 3.1), содержание основного оксида кремнезёма – SiO_2 , изменяется в достаточно узких пределах – от 51,57 до 61,19 %. Общее содержание кремнезёма складывается из следующих составляющих: кремнезём, входящий в состав глинистых минералов, кремнезём, входящий в состав слюд, полевых шпатов, плагиоклазов и других алюмосиликатов, и кремнезём, представленный кварцем.

Содержание кремнезёма в глинистых минералах является достаточно постоянным показателем. Для каолинита это около 50 %, для монтмориллонита и гидрослюд около 60 %. В полевых шпатах его содержание составляет 60-65 %. В целом же можно говорить, что повышение содержания SiO_2 в породе происходит, прежде всего, за счёт терригенной примеси кварца и при его содержании более 50 % АПГиА переходят в алевритистые разновидности и далее в алевролиты, которые также могут рассматриваться как керамическое сырьё. Кремнезём при обжиге образует с другими компонентами различные легкоплавкие соединения. В целом же, можно говорить, что чем меньше в АПГиА содержится SiO_2 , тем больше в них глинистых минералов и слюд, и меньше кварца.

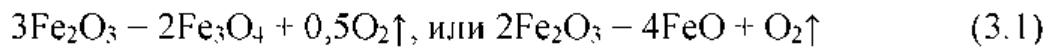
Содержание глинозёма в глинистых минералах не является строго постоянной величиной. В среднем для каолинита – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, этот показатель составляет около 40 %, для монтмориллонита – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и его разновидностей (бейделлит, нонtronит, сапонит, гекторит и др.) 25-30 %, для гидрослюд – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и их разновидностей 35-40 %. В изученных пробах содержание глинозёма колеблется от 15,08 до 27,22 %. Следуя общим представлениям литологии и технологии керамики, можно говорить, что чем больше в составе АПГиА Al_2O_3 , тем больше в них глинистых минералов и особенно каолинита, тем более тугоплавким является данное сырьё и шире интервал спекания.

Таблица 3.1 – Химический состав некоторых из изученных аргиллитоподобных глин и аргиллитов, % по массе

№ № пп	Наименование месторождения или проявления	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ.	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO ₂	C _{опр.}	Al ₂ O ₃ / SiO ₂ , моль	ΣK ₂ O+ Na ₂ O+ CaO+ MgO+ Fe ₂ O ₃
1	Даргавское	7,85	55,12	15,08	4,06	5,87	2,20	0,10	2,89	1,40	0,18	0,75	0,17	2,01	0,16	0,26
2	Адербиевское	9,12	58,25	15,45	5,12	4,05	0,97	1,83	2,39	1,52	0,12	0,71	0,13	1,96	0,16	0,19
3	Афипское	6,28	61,19	16,41	7,29	1,32	1,98	0,21	2,58	1,35	0,11	0,55	0,21	1,46	0,16	0,18
4	Горняцкое	5,95	61,16	17,53	6,48	0,77	1,86	0,05	3,57	1,08	0,14	0,98	0,09	1,65	0,17	0,18
5	Боксанское	8,89	57,92	18,84	3,95	1,93	1,94	0,37	3,40	1,75	0,16	0,19	0,11	1,24	0,19	0,19
6	Жирновское	8,14	56,20	19,32	6,10	1,83	1,90	0,71	4,18	0,49	0,15	0,85	0,10	0,98	0,20	0,20
7	Важненское	8,22	56,34	19,51	4,58	3,85	2,04	0,19	3,37	1,29	0,12	0,14	0,12	1,72	0,20	0,23
8	Южно-Черевковское	6,79	55,36	21,36	6,06	1,42	1,96	0,11	4,25	1,05	0,21	1,10	0,13	1,30	0,23	0,20
9	Даховское	6,99	53,81	21,90	7,92	2,97	1,73	0,10	2,98	0,58	0,12	0,15	0,29	2,05	0,24	0,21
10	Замчаловское	5,93	55,97	22,43	5,02	1,54	1,79	0,20	3,86	1,49	0,23	0,86	0,21	1,49	0,24	0,19
11	Владимировское	5,46	56,63	22,90	5,40	0,70	1,62	0,27	3,84	1,46	0,29	0,73	0,14	1,82	0,24	0,18
12	Власово-Аютинское	6,45	54,42	23,57	5,87	2,01	1,03	1,07	2,87	1,07	0,19	1,03	0,14	2,13	0,25	0,17
13	Потаповское	6,34	51,70	25,20	5,83	1,65	1,52	0,39	3,95	1,87	0,14	0,24	0,12	1,04	0,29	0,19
14	Кульбакинское	5,94	51,57	27,22	6,17	1,89	0,86	0,25	3,06	1,80	0,09	0,39	0,19	1,39	0,32	0,17

Учитывая достаточно большой интервал содержания оксида алюминия в АПГиА, и то, что данный показатель, безусловно, будет иметь отражение на технологических свойствах, представляется целесообразным их разделение и классификация по данному признаку. По аналогии с ГОСТ 9169-79 «Сырьё глинистое для керамической промышленности. Классификация» это может быть группа с содержанием Al_2O_3 от 14 до 21 %, названная полукислой, и группа от 21 до 28 %, названная полуосновной. В таблице 3.1. условно полукислые разновидности выделены жёлтым цветом, условно полуосновные – розовым. Встречаются и основные разновидности АПГиА, но это достаточно редко.

Соединения железа в АПГиА присутствуют в достаточно высоких количествах в сравнении с другими видами глинистого сырья. В изученных пробах этот показатель составляет от 3,95 до 7,92 %. Оксид железа – Fe_2O_3 , является сильным плавнем, но ещё более сильным плавнем является двухвалентный оксид железа – FeO , который образуется в нейтральной и восстановительной среде при обжиге. Образующийся при восстановлении FeO , значительно улучшает условия спекания черепка и ускоряет его уплотнение. Трёхвалентный оксид железа – Fe_2O_3 , является сильным хромофором и придает черепку более тёмную окраску – от красновато-коричневых до тёмно-коричневых тонов. Двухвалентный оксид железа – FeO , является менее сильным хромофором, он, соединяясь с SiO_2 и Al_2O_3 , образует силикаты и алюмосиликаты железа, что придаёт черепку серый, тёмно-серый цвет с зеленовато-голубоватыми оттенками [2,4]. Общее содержание оксидов железа складывается из их содержания в связанном состоянии в структуре глинистых минералов (глауконит, иллит, нонтронит и др.), в виде примесей оксидов и гидроксидов и в небольшом количестве в виде сульфидов – пирит, халькопирит. Гидроксиды железа (гётит, лепидокрокит) обычно концентрируются в микротрешинах и по плоскостям напластования. Это связано с циркуляцией подземных вод. Повышенное содержание оксидов железа предполагает более внимательно относиться к режиму обжига. При температурах выше 1100 °С частично происходит удаление кислорода, черепок уже в значительной степени уплотнен, поэтому кислород не может выделиться и содействует всучиванию:



Поэтому дегазация должна происходить при таких температурах, при которых черепок еще пористый и кислород может свободно улетучиваться. При этом надо учитывать повышенное содержание углефицированной органики, которая способствует образованию восстановительных условий обжига особенно внутри изделий. Восстановление Fe_2O_3 происходит согласно уравнению:



В период восстановления, пока черепок еще пористый, CO «забирает» у Fe_2O_3 кислород, который позднее сам может стать причиной всучивания, также как и органика. Образующийся при восстановлении FeO значительно улучшает условия спекания черепка и ускоряет его уплотнение. Избыток воздуха при максимальной температуре обжига или охлаждении может привести к повторному окислению FeO . В целом, можно говорить, что для АПГиА при производстве клинкерного кирпича необходимо разрабатывать свои оптимальные режимы обжига. При этом необходимо учитывать достижения равномерности распределения температур по сечению садки изделий и желательно обжиг до 1100 °C.

Общее содержание щелочеземельных оксидов в АПГиА складывается из их содержания в связанном состоянии в структуре глинистых минералов, и наличием карбонатов в самой породе, это в основном оксид кальция в виде кальцита – CaCO_3 . В составе гидрослюды (иллита) теоретическое содержание оксида магния составляет около 4 %, в составе монтмориллонита общее содержание CaO колеблется от 0,16 до 3,52 %, MgO от 0,23 до 31,61 %. Вообще монтмориллонит – это минерал с очень изменчивым химическим составом. В связи с этим выделяют различные разновидности этого минерала [2,50,152,153,171]. В нашем случае содержание оксида кальция в исследуемых пробах АПГиА составляет от 0,70 до 5,87 %, оксида магния 0,86 до 2,20 %. Можно говорить, что оксид магния присутствует только в составе глинистых минералов, а оксид кальция в количестве 1-2 % в составе глинистых минералов, а сверх того в виде тонкодисперсного рассеянного кальцита, что согласуется с минеральным составом. В комплексе со щелочными оксидами и оксидами железа, CaO и MgO проявляют своё влияние на спекание

выше температур 1050 °С. В количестве до 5 % они не оказывают существенного влияния на цвет черепка. В природе имеют распространение кремнисто-карбонатные разновидности АПГиА с содержанием CaO вплоть до 30 %. Однако они не являются объектом нашего исследования. Научно-практический интерес вызывают искусственные составы с содержанием CaO и MgO до 8-10 %, где они выступают как плавни и влияют на цвет и оттенок изделий.

Щёлочные оксиды – Na₂O и K₂O, в основном входят в состав глинистых минералов. Содержание оксида калия в гидрослюдце составляет 8-10 %. Оксид натрия в основном входит в состав натриевого монтмориллонита – бейделлита. Именно щелочи являются наиболее сильными плавнями и их количеством определяется в значительной степени температура спекания, огнеупорность, водопоглощение и прочность черепка. В общем виде можно говорить, что чем больше в породе содержится K₂O, тем больше в ней слюдистых и гидрослюдистых минералов. Повышенное содержание Na₂O может говорить о повышенном содержании монтмориллонита. Однако, утверждать это только по результатам химического анализа не совсем корректно, т.к. щёлочные оксиды и оксид кальция, могут привноситься полевыми шпатами и плагиоклазами, которые часто встречаются в АПГиА в виде терригенной примиси. В нашем случае, содержание K₂O составляет от 2,39 % до 4,18 %, Na₂O – от 0,49 до 1,80 %. Высказанные предположения нашли своё подтверждение при технологических исследованиях в части взаимосвязи минералогического состава и технологических особенностей АПГиА.

Серный ангидрит, источником которого являются сульфиды железа и гипс, присутствует в изученных АПГиА в небольших количествах – от 0,05 до 1,83 %. Это вредные примеси, которые могут вызвать появление высолов на изделиях, а также повышенную агрессивность и токсичность дымовых газов. Согласно требованиям, предъявляемым к глинистому сырью сумма соединений серы в пересчете на SO₃ должна составлять не более 2,0 %. При наличии SO₃ более 0,5 %, в процессе технологических испытаний должны определяться способы устранения высолов и выцветов на обожженных изделиях путем перевода растворимых солей в нерастворимые [28,30,32]. В подавляющем большинстве в изученных пробах со-

держание SO_3 не превышает 0,5 %. Его вредное влияние при обжиге нейтрализуется присутствием тонкодисперсных карбонатов кальция и бария. На заводах Западной Европы при повышенном содержании в глинистом сырье серного ангидрита специально вводят тонкодисперсные карбонатные добавки в состав шихты для уменьшения вредных выбросов. Это рекомендует Институт по исследованию перспективных технологий Евросоюза [172]. Однако в Европе допускается содержание SO_3 в глинистом сырье до 3 %.

Фосфорный ангидрит и оксид титана присутствуют в АПГиА в незначительных количествах (доли процента), как и в других глинистых породах, и не оказывают какого-либо значимого влияния на их технологические свойства и свойства готовых изделий. Обычное содержание углефицированной органики составляет 1-2 %. Даже такое количество заметно сокращает затраты на обжиг.

Если оценивать АПГиА по химическому составу – количественным молярным отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и сумме оксидов $\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, следуя рекомендациям Августиника А.И., общепризнанного авторитета в области керамики, получается, что основная часть АПГиА попадает в область черепичных глин, меньшая часть в область сырья, пригодного для производства плиток для пола, канализационных труб, кислотоупора, каменного товара и небольшая часть в область кирпичного сырья, которая частично пересекается с областью черепичных глин (рис. 3.1) [2]. Учитывая, что к черепице предъявляются высокие требования по прочности, водопоглощению и водонепроницаемости, это потенциально предопределяет высокую перспективность аргиллитоподобных глин и аргиллитов как сырья для производства стенового и дорожного клинкерного кирпича.

Исходя из особенностей химического состава АПГиА и как следствие ожидаемых особенностей технологических свойств, представляется необходимым классификация АПГиА по содержанию Al_2O_3 , K_2O и углефицированной органики. К примеру, по содержанию Al_2O_3 они могут быть разделены на две группы: полукислые – с содержанием Al_2O_3 от 14 до 20 % и полуосновные – от 21 до 28 %. По содержанию K_2O – с низким (до 3 %) и высоким (свыше 3 %) содержанием. По содержанию углефицированной органики, также с низким (до 1,5 %) и высоким

(свыше 1,5 %) содержанием. Однако данный вопрос требует накопления эмпирических данных, выяснения взаимосвязи химического состава и технологических свойств, а также и широкого обсуждения среди геологов и технологов. Также может быть интересной классификация АПГиА по содержанию оксидов железа и карбонатов. Эти оксиды также имеют важное значение для технологических свойств данного сырья, физико-механических и эстетических свойств готовых изделий.

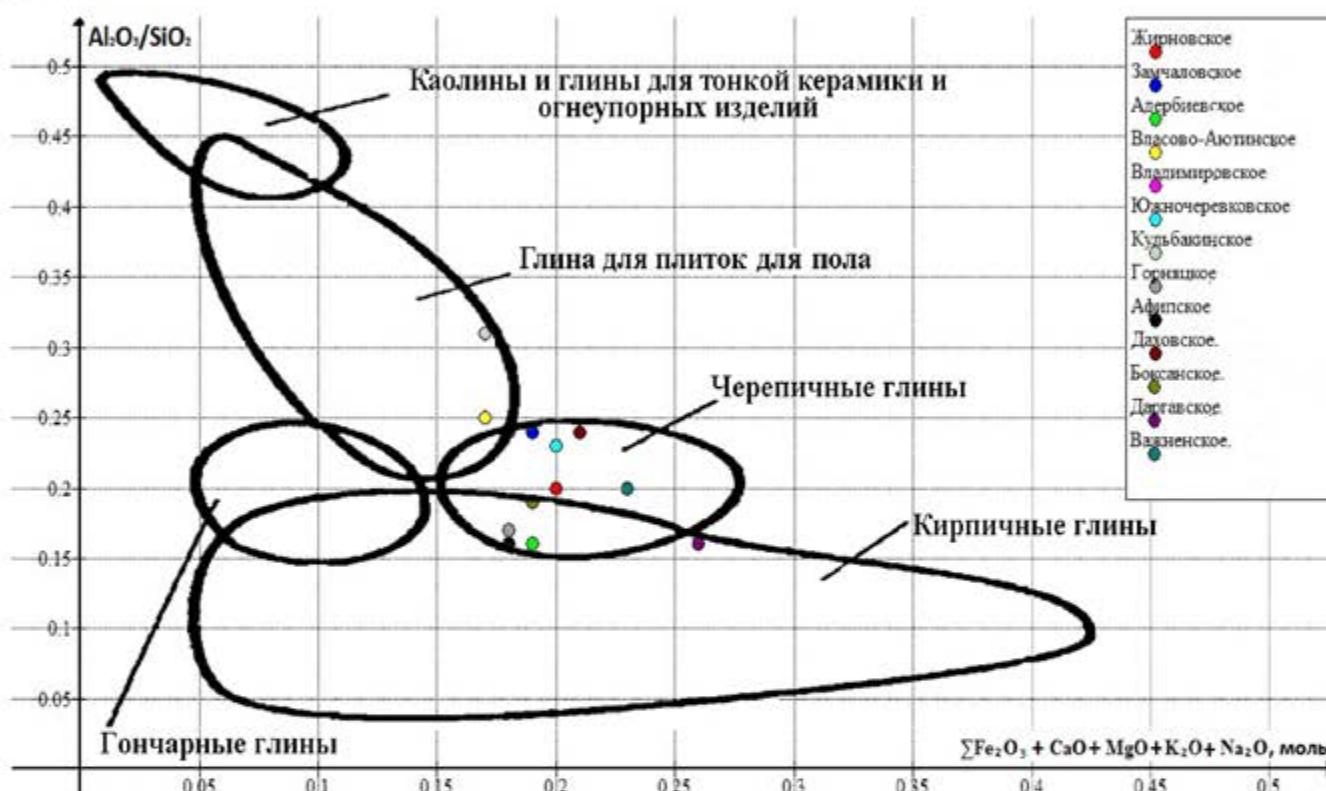


Рис. 3.1. Назначение глин в зависимости от их химического состава по А.И. Августинику (цветными точками выделены аргиллитоподобные глины и аргиллиты)

Даже на микроуровне АПГиА нельзя рассматривать как единую гомогенную систему. Слагающие частицы и минералы имеют свой химический состав и даже при относительно небольшом увеличении это чётко видно. Данные электронной микроскопии это подтверждают (рис. 3.2-3.4). Как видно, спектры, снятые в различных точках одного небольшого кусочка породы, существенно отличаются друг от друга по химическому составу. В целом же, можно констатировать, что химический состав аргиллитоподобных глин благоприятствует получению на их основе стенового и дорожного клинкерного кирпича.

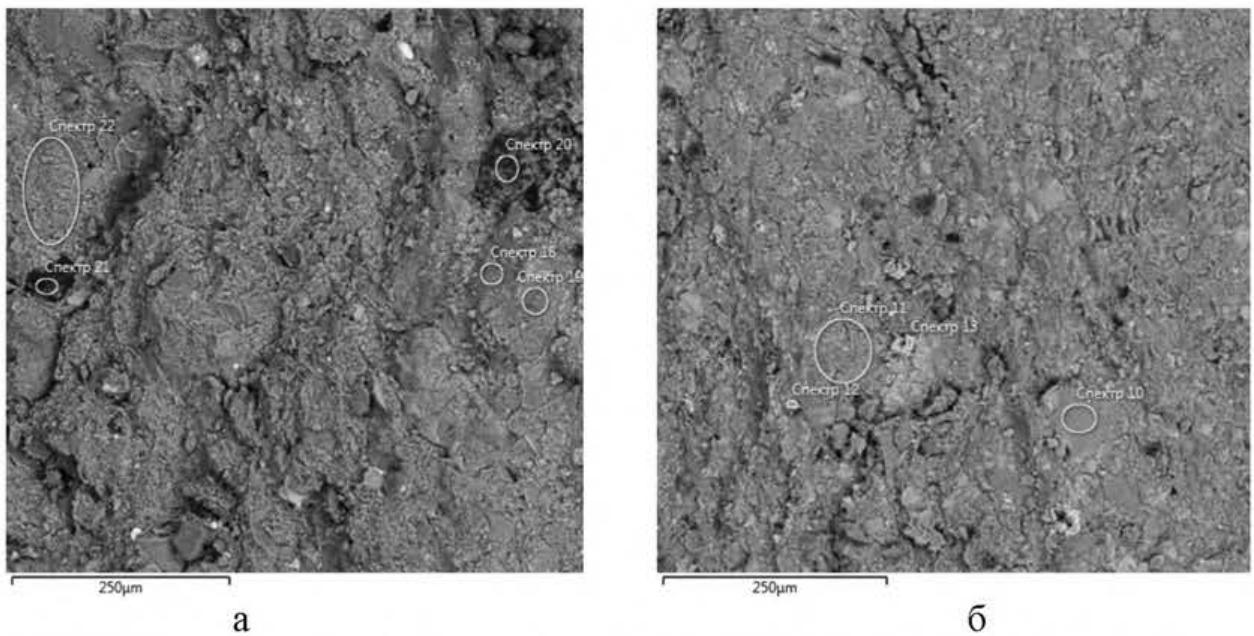


Рис. 3.2. Электронномикроскопические снимки АПГиА с указанием точек снятия спектров: а – Адербиевское; б – Замчаловское месторождение

3.1.2. Минералогический состав

Учитывая особенности глинистых пород, изучение качественного минерального состава проводят путем рентгеновского, термографического и микроскопического анализов. Для рентгеновских исследований готовили ориентированные фракционированные препараты на предметных стеклах, которые насыщали глицерином и обжигали в электропечи при температуре 550-600 °C [38]. Кроме съемки ориентированных препаратов проводили съемку не фракционированных проб данного сырья в интервале углов 2-70°. Рентгенограммы некоторых из исследованных проб АПГиА представлены на рисунках 3.5-3.10.

По результатам рентгеновского анализа минералогический состав исследованных месторождений представлен несколькими минералами. Гидрослюды (иллит) присутствуют во всех образцах, на что указывают пики 2,56; 4,48 и 9,98 Å. Она является основным минералом. Однако, судя по интенсивности пиков, в образцах разных месторождений она содержится в различном количестве и имеет различную степень структурного совершенства. Больше её содержится в образцах Замчаловского, Горняцкого и Даховского месторождений. Гидрослюды представлены двумя морфологическими типами: изометрическая, являющаяся аллотигенной

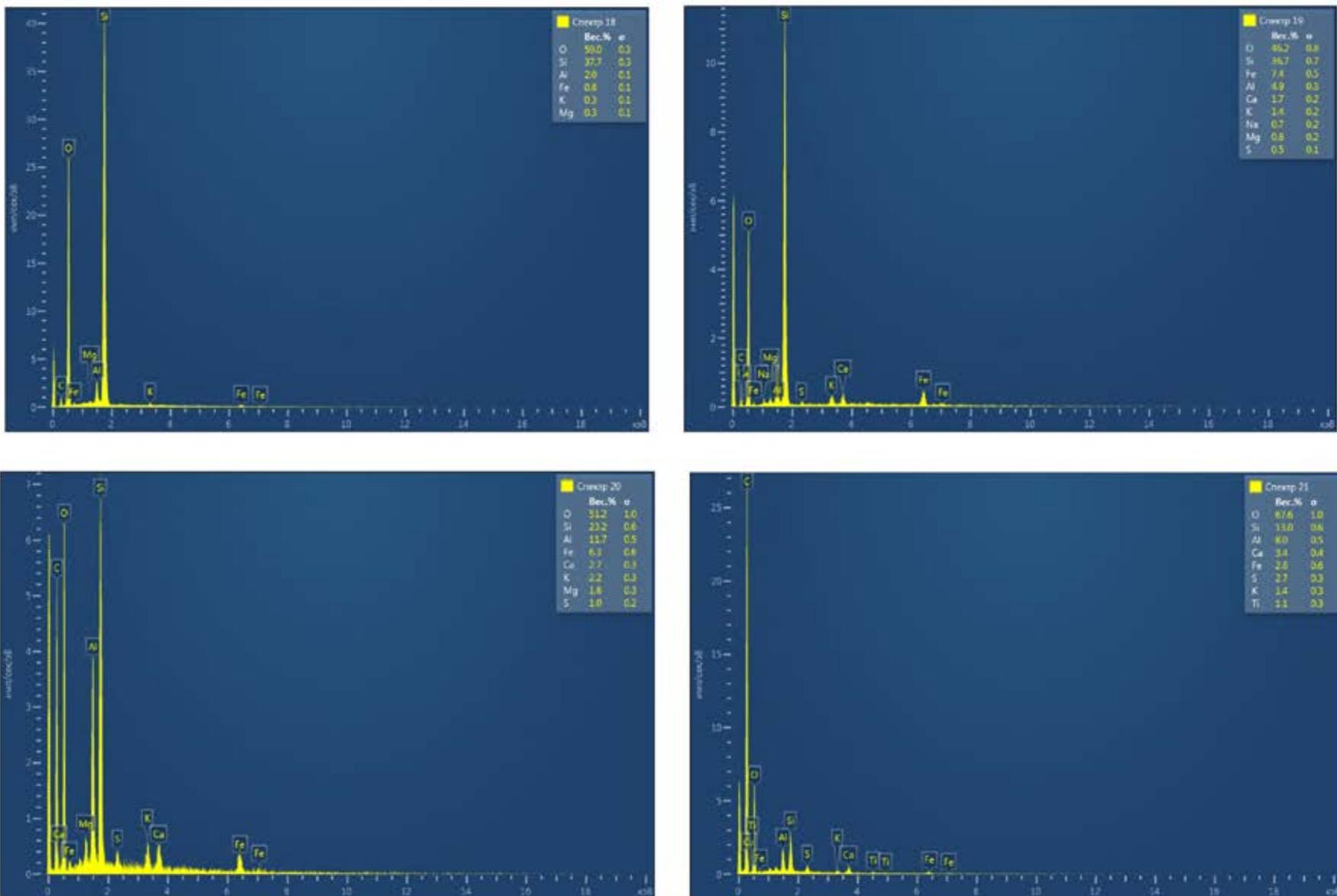


Рис. 3.3. Спектры образцов аргиллитоподобной глины Адербиевского месторождения

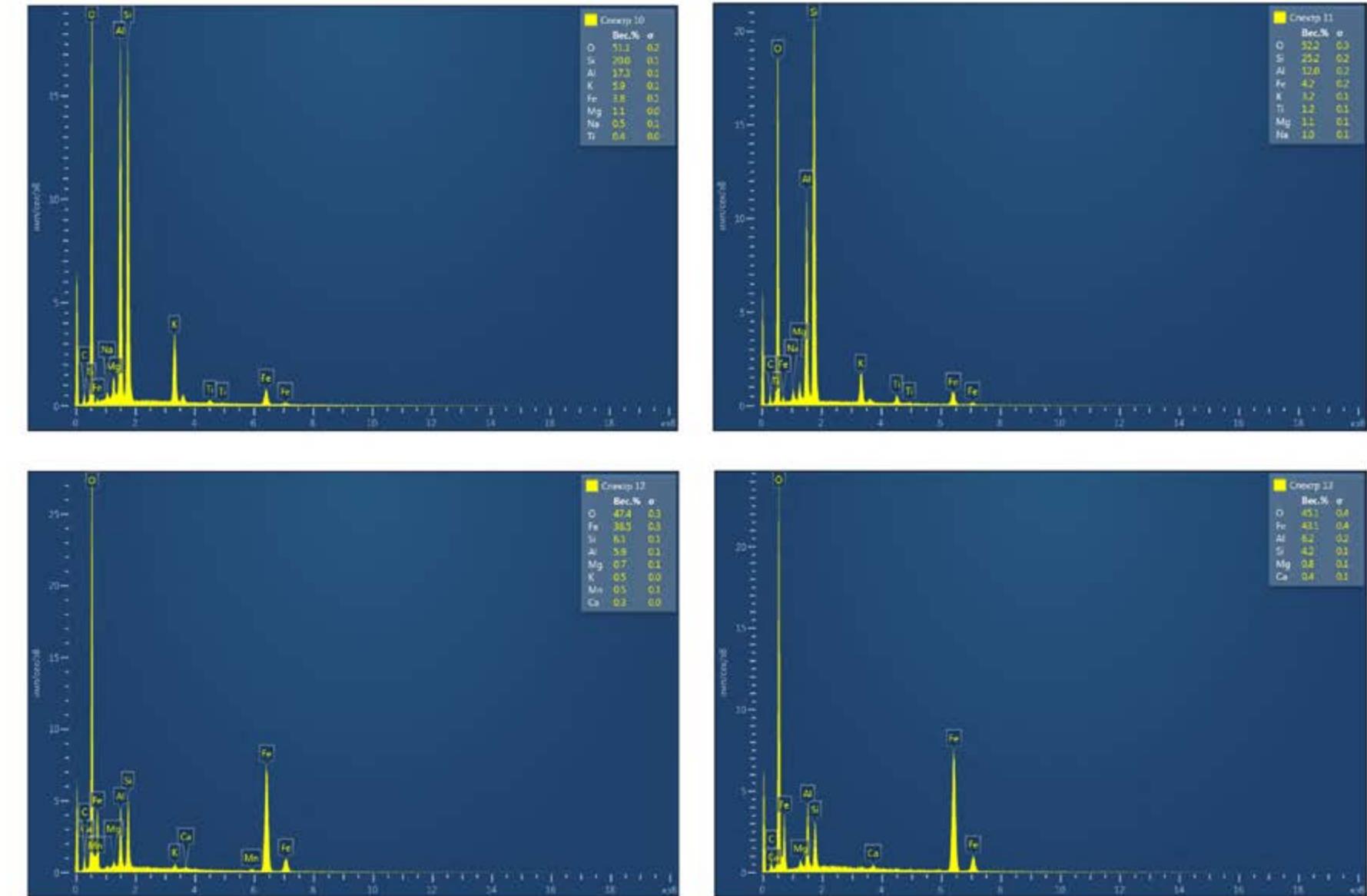


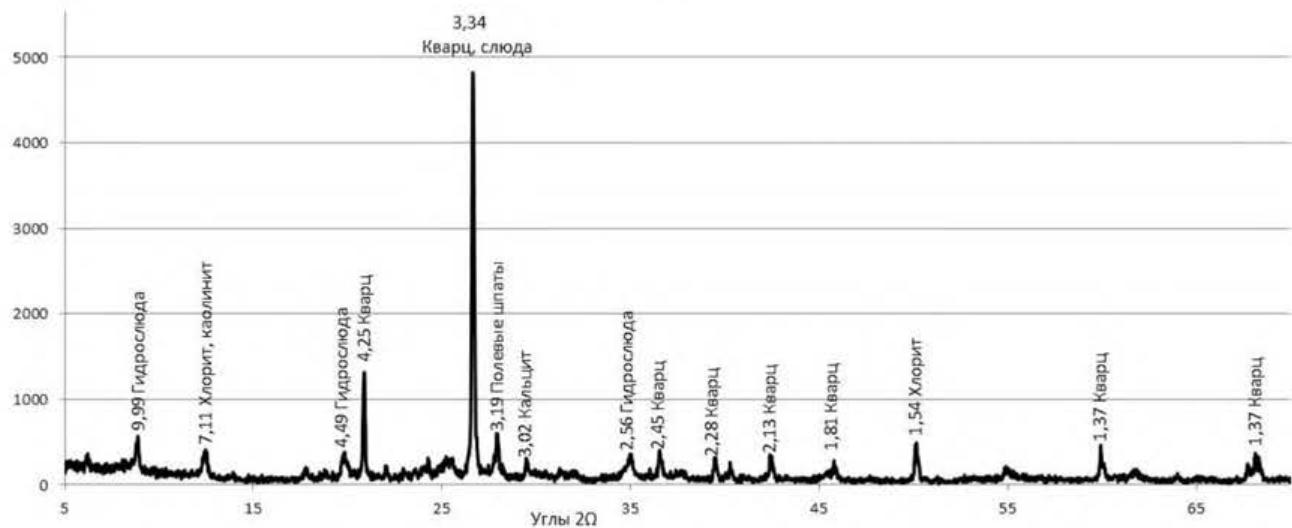
Рис. 3.4. Спектры различных участков образцов аргиллита Замчаловского месторождения

составляющей, и удлиненно-пластинчатая – являющаяся продуктом катагенетического процесса преобразования монтмориллонита (рис. 3.11). Именно количество и соотношение этих двух составляющих во многом предопределяет технологические свойства данного сырья. Иллит (гидрослюд) – типичный глинистый минерал, относящийся к группе гидрослюд. Имеет такой же структурный пакет типа 2:1, что и монтмориллонит, но в отличие от него в тетраэдрическом слое всегда содержатся ионы алюминия, изоморфно замещающие ионы кремния, а образующийся заряд пакета компенсируется ионами калия. Толщина пакета примерно 1 нм. Кроме K^+ в межпакетном пространстве могут находиться в небольших количествах Mg^{2+} , Ca^{2+} , H_3O^+ (гидроксоний). Эти катионы достаточноочно прочно связывают пакеты между собой и полярные молекулы воды не могут внедряться между ними и вызывать набухание.

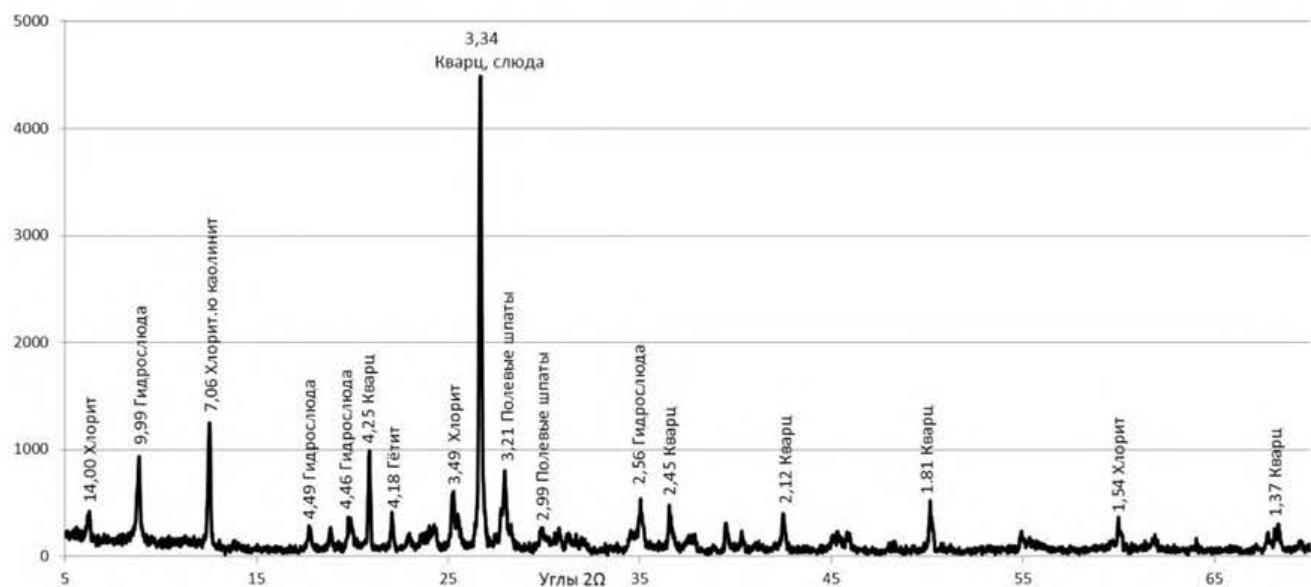
В воде частицы иллита хорошо распускаются. Природные иллиты обычно залегают совместно с другими глинистыми минералами, образуя совместные смешанослойные образования. Иллит – наиболее распространённый минерал глинистых сланцев и аргиллитов [46,142,154-156]. Наблюдается корреляционная связь между содержанием гидрослюд и содержанием оксида калия.

Практически на всех рентгенограммах отмечаются пики хлорита, клинохлора, шериданита – 7,10; 3,53; 13,7; 4,68 Å и др. Хлорит – слюдоподобный минерал, состоящий из чередующихся слюдо- и бруцитоподобных слоёв (тетраморфный пакет 2:1:1). Из-за особенностей связи внутри и между пакетами обычно хлориты в воде не набухают. Встречаются они всегда в смеси с другими глинистыми минералами. По размеру частиц хлориты аналогичны иллитовым глинистым минералам. Хлорит не имеет постоянный химический состав, в связи с чем выделяются различные разновидности хлорита, имеющие собственные названия.

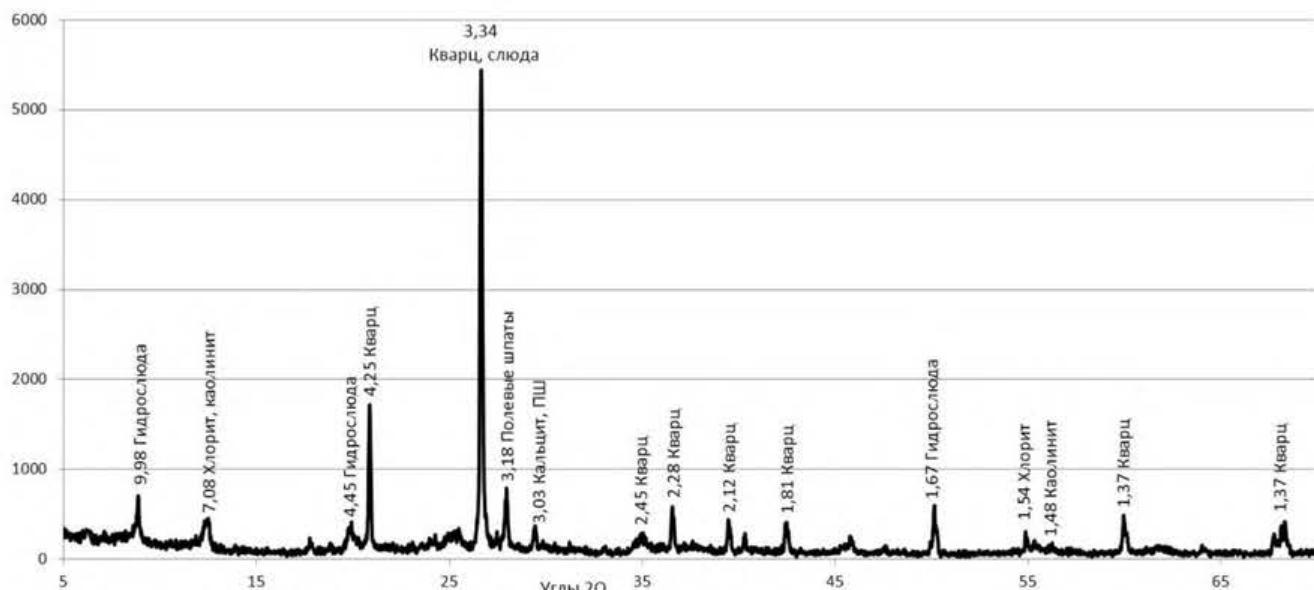
В некоторых разновидностях аргиллитоподобных глин (Кульбакинское, Баксанское) диагностируется натриевая разновидность иллита – браммаллит. По литературным данным он встречается в глинистых и углистых сланцах. Браммаллит – разновидность иллита с высоким содержанием щелочей, особенно натрия (Na_2O – 5,22 %, K_2O – 2,58 %).



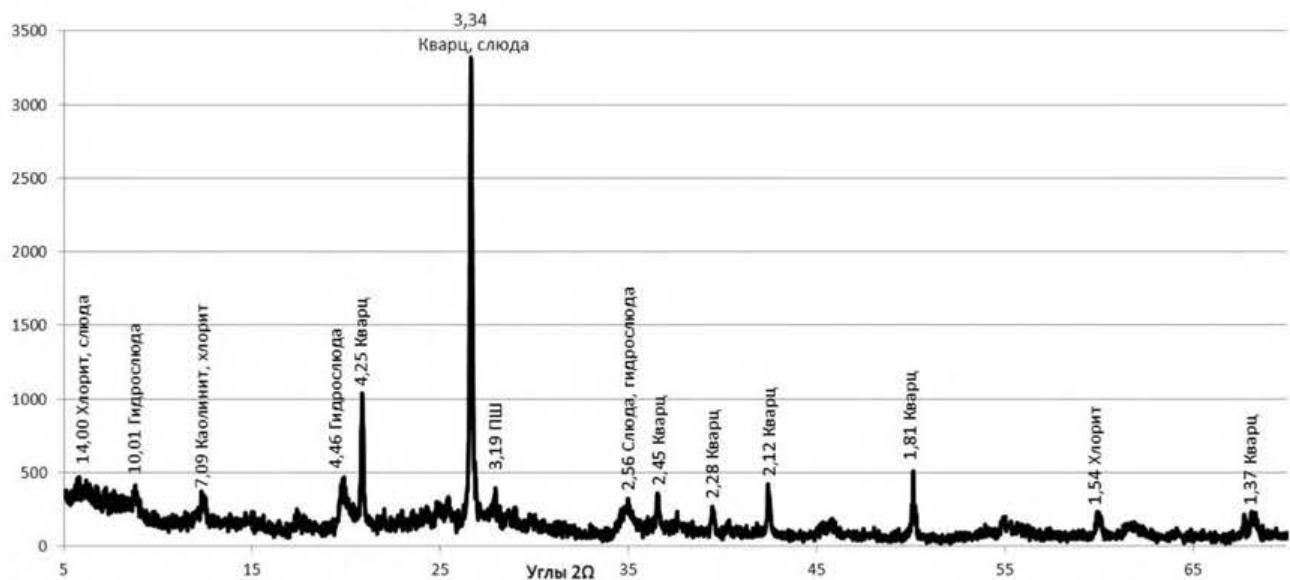
3.5. Рентгенограмма аргиллитоподобной глины Жирновского месторождения



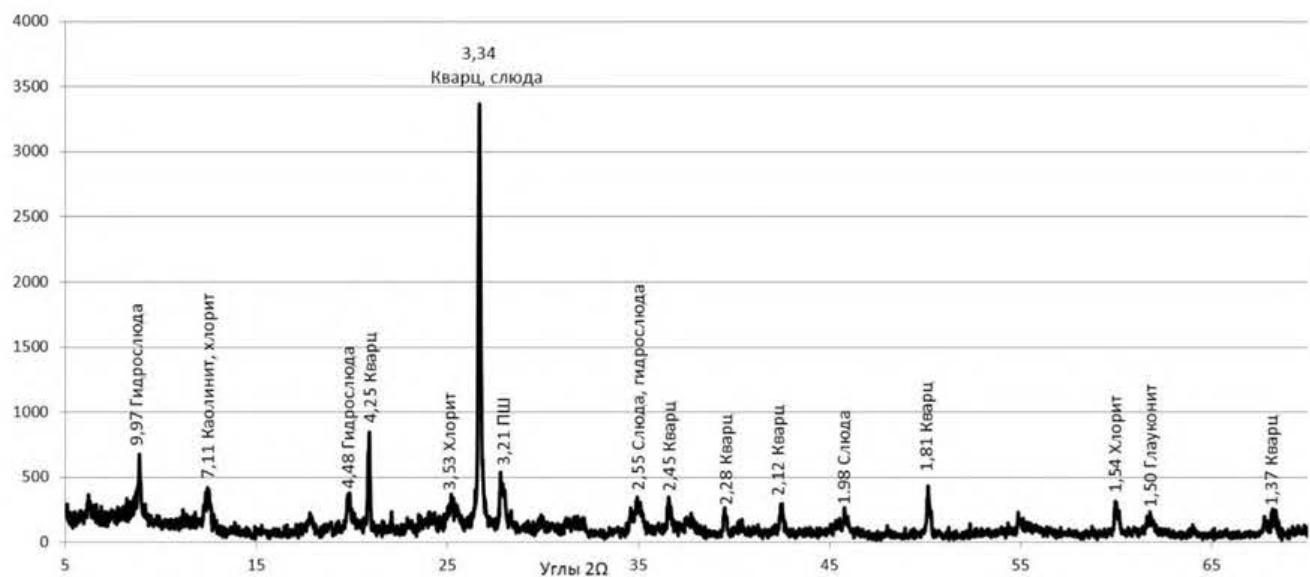
3.6. Рентгенограмма аргиллитоподобной глины Замчаловского месторождения



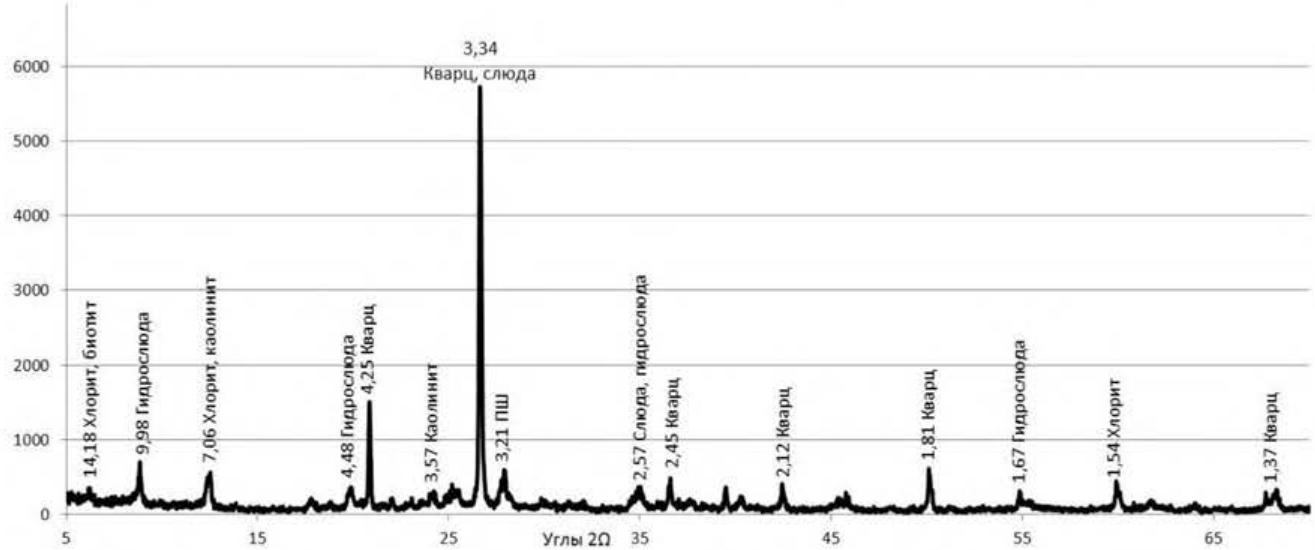
3.7. Рентгенограмма аргиллитоподобной глины Адербиевского месторождения



3.8. Рентгенограмма аргиллитоподобной глины Кульбакинского месторождения



3.9. Рентгенограмма аргиллитоподобной глины Горняцкого месторождения



3.10. Рентгенограмма аргиллитоподобной глины Даховского месторождения

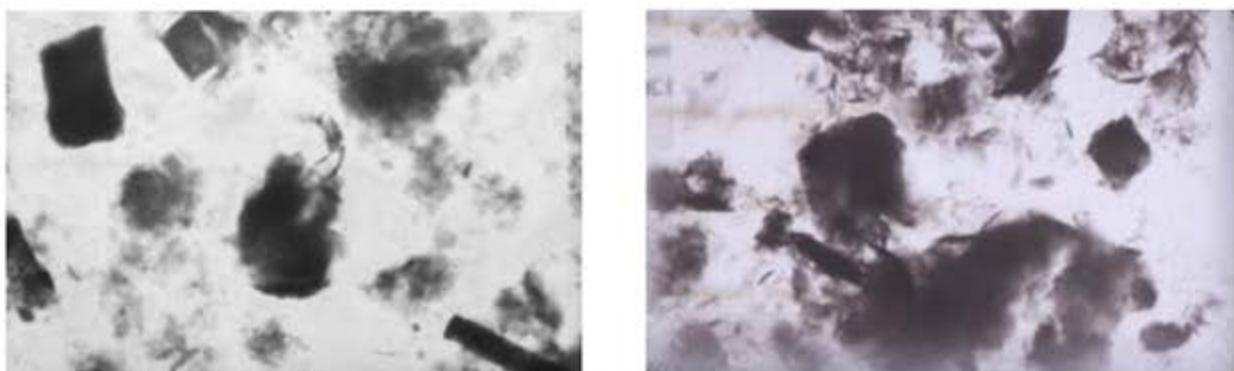


Рис. 3.11. Микрофотографии гидрослюд в аргиллитоподобных глинах под электронным просвечивающим микроскопом (х 20000)

Исследования ориентированных фракционированных обожжённых препаратов позволили диагностировать у большинства проб каолинит – 7,13; 3,556; 2,33 Å и др. Большее его количество у проб с большим содержанием глинозёма (Замчаловское, Кульбакинское, Власово-Аютинское). У некоторых проб диагностируется в небольшом количестве монтмориллонит (Адербиевское, Даргавское, Даховское). Этот минерал можно диагностировать, только на специально подготовленных препаратах.

Во всех пробах диагностируется кварц, являющийся терригенной примесью. В силу высокой кристалличности его дифракционные пики (3,34; 1,813; 1,539; 4,24; 2,45; 2,28; 2,123; 1,668; 2,23; 1,975 Å), даже при небольшом его содержании в породе, имеют значительную интенсивность. Также почти во всех пробах отмечаются полевые шпаты (ортоклаз – 3,18; 4,02; 3,80 Å; альбит – 3,21; 4,11; 2,96; 1,35; 4,11; 2,96; 1,35; 1,22; анортит – 3,21; 2,509; 2,13; 1,836 Å), также являющиеся терригенной примесью.

Термический анализ позволяет по процессам, происходящим при нагревании, с определённой степенью достоверности определять минералогический состав породы, а также прогнозировать оптимальный режим обжига изделий для технологии керамики. Данные дифференциально-термического и дифференциально-термогравиметрического анализов некоторых из изученных проб аргиллитоподобных глин представлены на рисунках 3.12-3.17. Анализируя полученные результаты ДТА (ДСК) и ДТГ, можно отметить следующие характерные особенности.

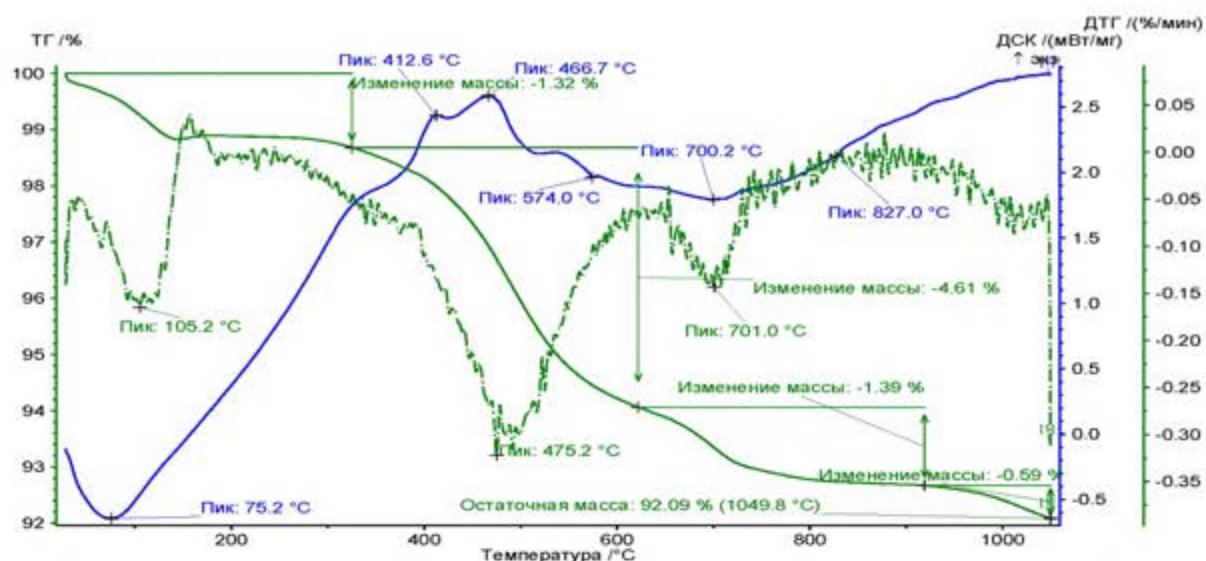


Рис. 3.12. Термограмма Адербиевского месторождения аргиллитоподобных глин

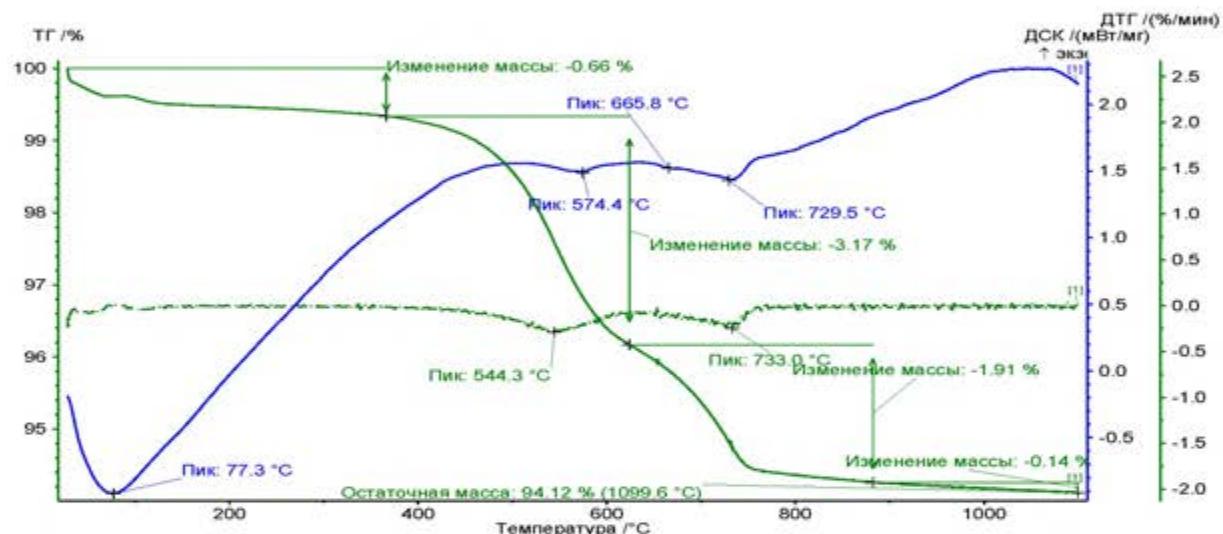


Рис. 3.13. Термограмма Жирновского месторождения аргиллитоподобных глин

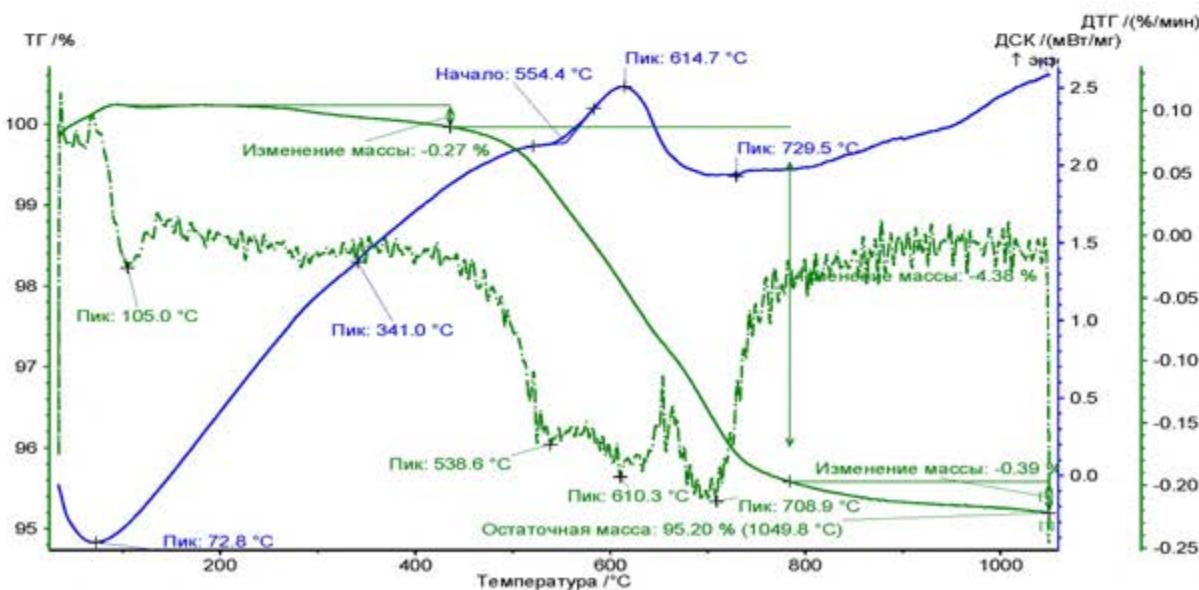


Рис. 3.14. Термограмма Замчаловского месторождения аргиллитов

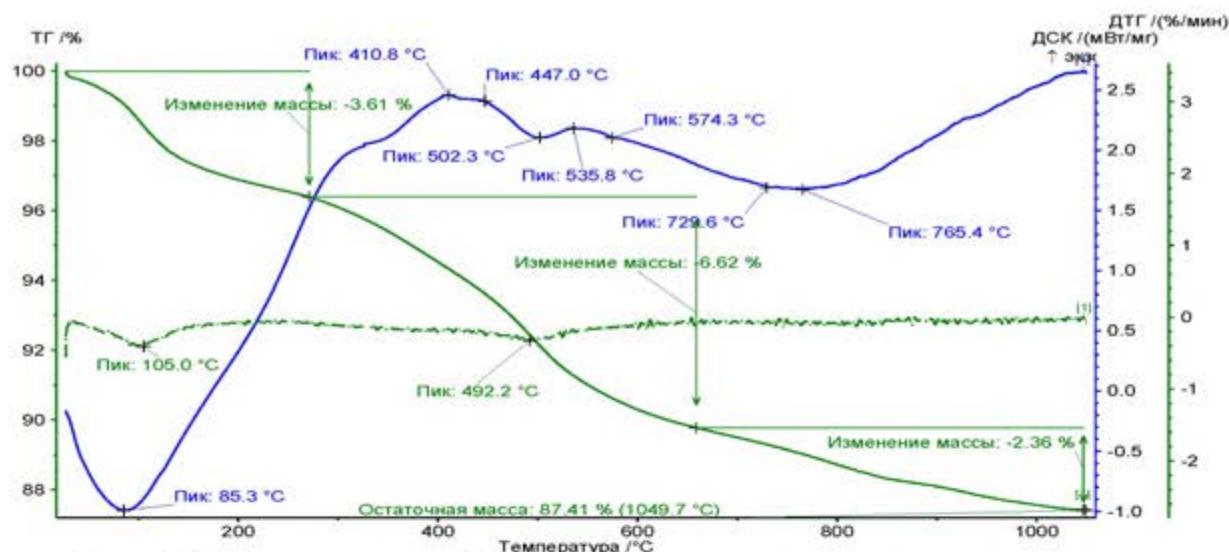


Рис. 3.15. Термограмма Кульбакинского месторождения аргиллитов

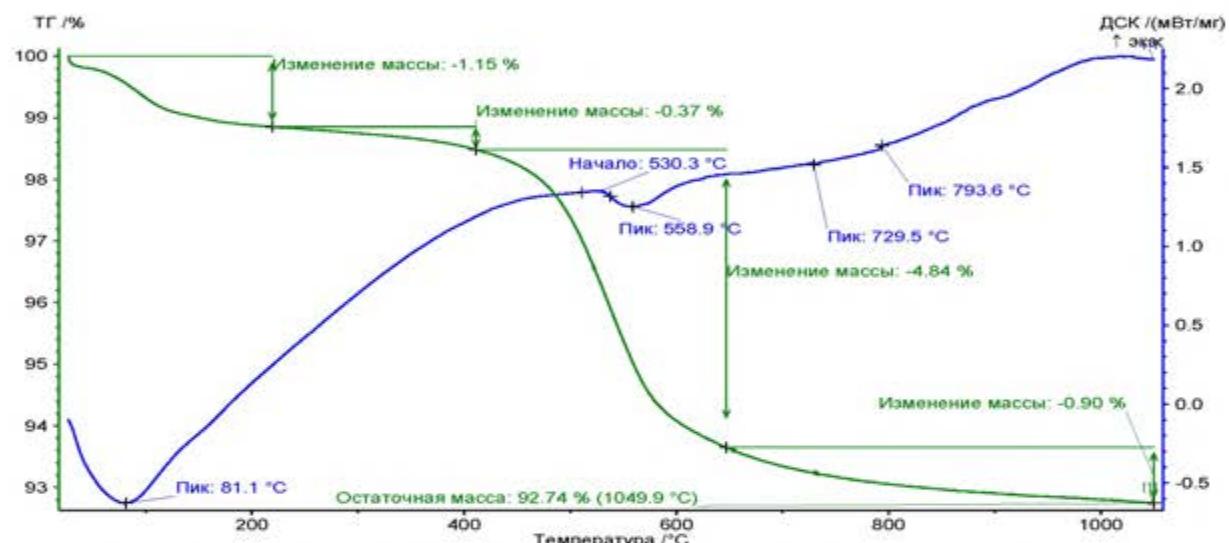


Рис. 3.16. Термограмма Горняцкого месторождения аргиллитов

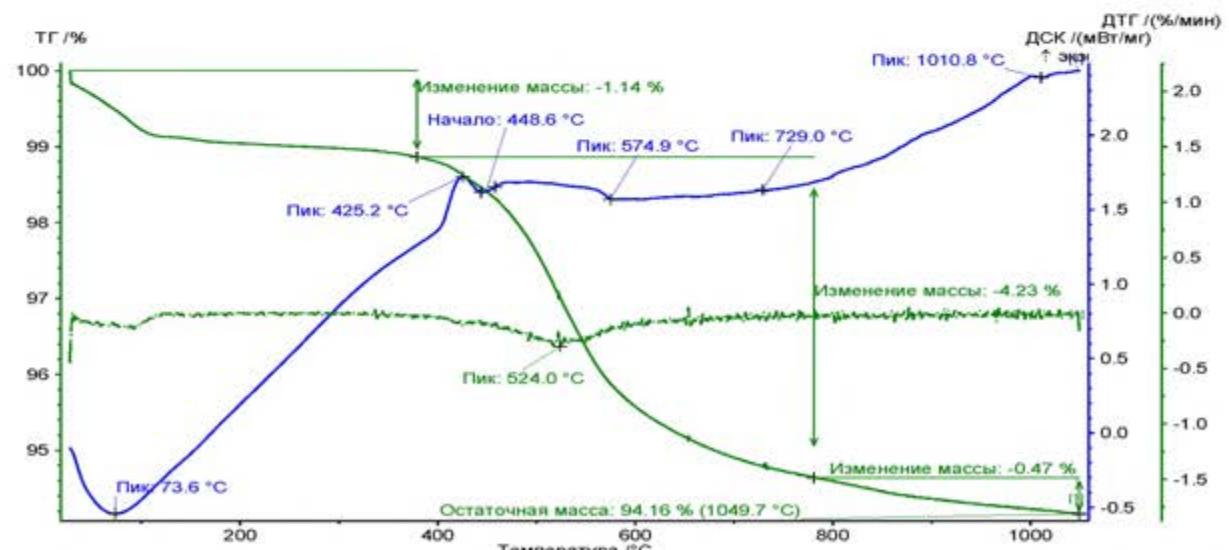


Рис. 3.17. Термограмма Даховского месторождения аргиллитоподобных глин

Эндоэффекты в интервале температур 60-130 °С связаны с удалением свободной гигроскопичной воды, адсорбированной глинистыми минералами. Процесс этот заканчивается в интервале температур от 120 до 160 °С. Количество удаляемой воды составляет от долей процента до 3,6 %. С температур 350-400 °С начинается процесс удаления связанный конституционной воды глинистых минералов. Процесс этот сложный, многоступенчатый, и во многих случаях эндоэффекты, связанные с этим, осложнены экзоэффектами, обусловленными выгоранием углефицированной органики, а также, по нашему мнению, окислением двухвалентного железа, содержащегося в свободной форме и глинистых минералах. Потери массы, связанные с этими процессами, составляют в среднем от 3,5 до 6,5 %. Процессы эти заканчиваются в районе температур 600-700 °С. В целом же особенности кривых более характерны для гидрослюдистых минералов и каолинита [152-154,156,164,165]. В большинстве случаев чётко выделяется эндоЭффект в районе 575 °С, связанный с полиморфными превращениями кварца.

В районе 700-750 °С у некоторых проб (Адербиевское месторождение), содержащих тонкодисперсные карбонаты, наблюдается небольшой эндоэффект и связанная с этим потеря массы. В районе 850-950 °С у многих проб на кривых ДТА наблюдается небольшой плавный экзоэффект, который, по нашему мнению, связан с образованием на основе хлорита минералов с оливиновой структурой и перекристаллизацией аморфных продуктов разрушения гидрослюды с образованием различных минералов со структурой шпинели и муллита – железистые разновидности оливина, железистая шпинель, кордиерит и др.

3.1.3. Структурно-физические особенности

В сравнении с традиционным глинистым сырьём аргиллитоподобные глины и аргиллиты имеют свои специфические особенности, которые необходимо учитывать при их оценке как сырья для керамических изделий. Они обладают достаточно большой средней плотностью от 2,55 до 2,70 г/см³, которая во многом зависит от трещиноватости породы. Истинная плотность в среднем составляет 2,69-

2,74 г/см³. Величины пористости невелики и составляют 1-4 %, а водопоглощение в среднем 2-5 %, однако его определение для данного сырья имеет свои особенности. В сухом виде АПГиА достаточно прочные (5-20 МПа), но при увлажнении прочность резко снижается.

Цвет большинства видов АПГиА серый, тёмно-серый, иногда серый с голубоватым или зеленоватым оттенком. Структура в большинстве случаев алевропелитовая. Текстура ориентированная, слоистая, неяснослоистая, местами беспорядочная (рис. 3.18-3.21). Часто макроскопически можно наблюдать чешуйки слюды ориентированные по плоскостям напластования.



а



б

Рис. 3.18. Неслоистая текстура аргиллитоподобной глины Жирновского (а) и слоистая аргиллитов Замчаловского (б) месторождений

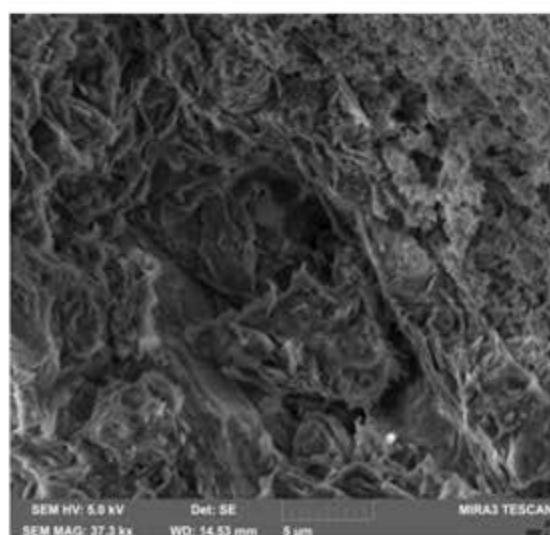
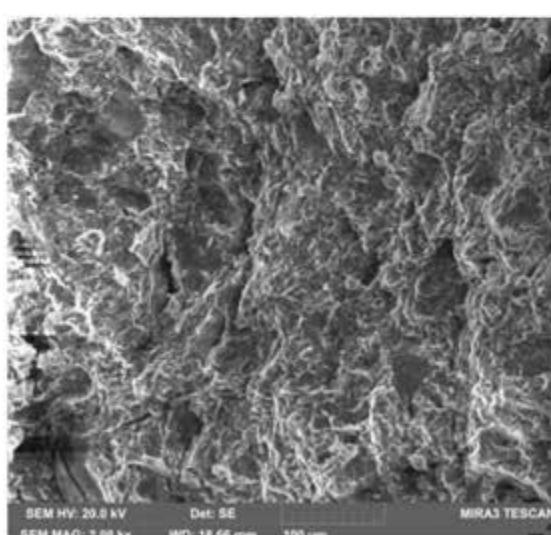


Рис. 3.19. Электрономикроскопические снимки аргиллитоподобной глины Адербиевского месторождения

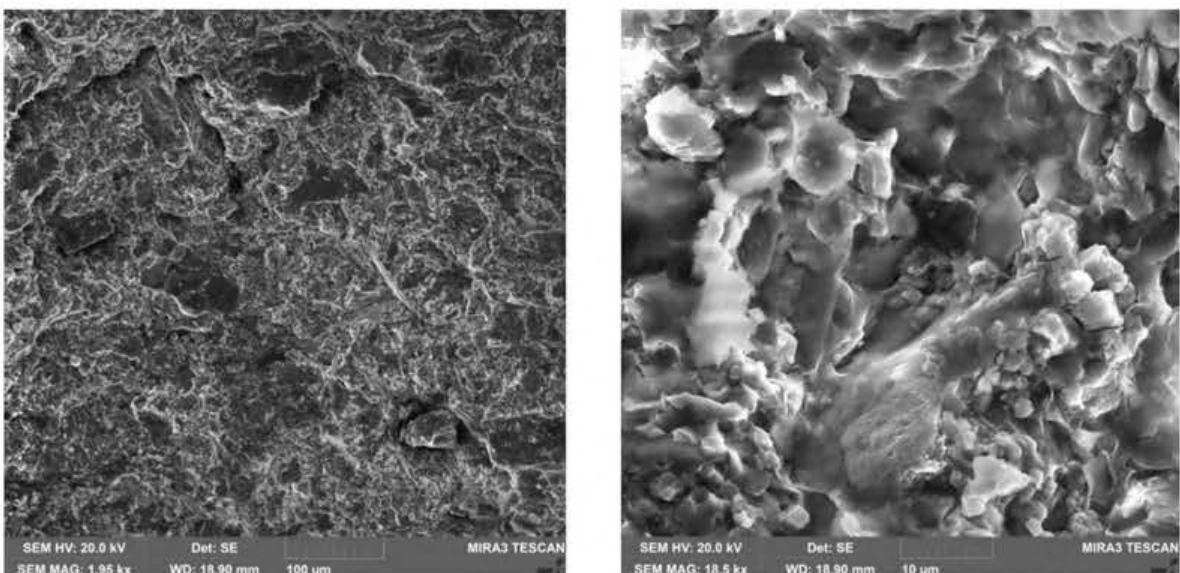


Рис. 3.20. Электрономикроскопические снимки аргиллитоподобной глины Жирновского месторождения

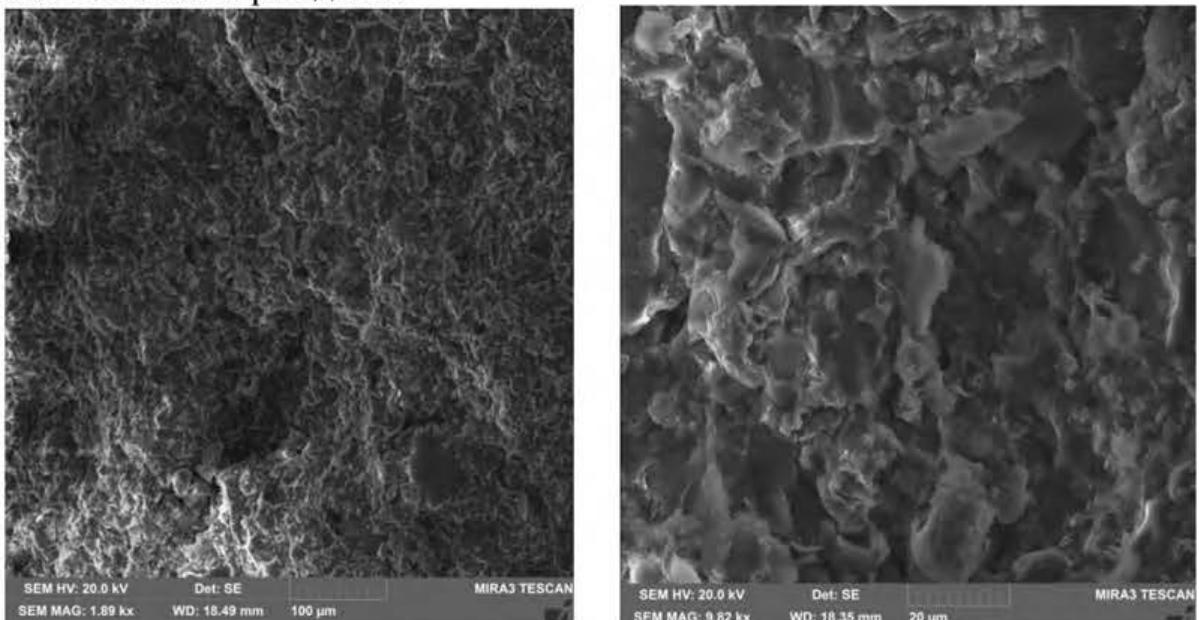


Рис. 3.21. Электрономикроскопические снимки аргиллита Замчаловского месторождения

Особенностью АПГиА является их плохая размокаемость в воде. Наши наблюдения показали, что при многократном увлажнении и высыхании аргиллитоподобные глины медленно рассланцовываются и распадаются на мелкие отдельности, способные при слабом механическом воздействии (растирание руками) диспергироваться и образовывать пластичную массу (рис. 3.22). Аргиллиты диспергируются при сильном механическом воздействии с образованием мало-пластичной массы. При этом в породах часто встречаются линзовидные прослойки глинистого вещества, которое легко диспергируется (рис. 3.23). Это важная особенность данного сырья и с точки зрения генезиса это объяснимо.



Рис. 3.22. Аргиллитоподобные глины после увлажнения

Размокаемость во многом обуславливает способ переработки сырья и формовки изделий. К сожалению никаких оценочных критериев, по степени размокаемости ГОСТ 21216-2014 не предлагает. Это вызывает недопонимание среди геологов и технологов, путаницу в терминологии, неправильный подход при оценке данных видов сырья и т.д. Во избежание этого нами предлагается условная классификация камнеподобного глинистого сырья по степени размокаемости. Основываясь на большом объеме научно-экспериментальных исследований предлагается выделить 4 группы пород.

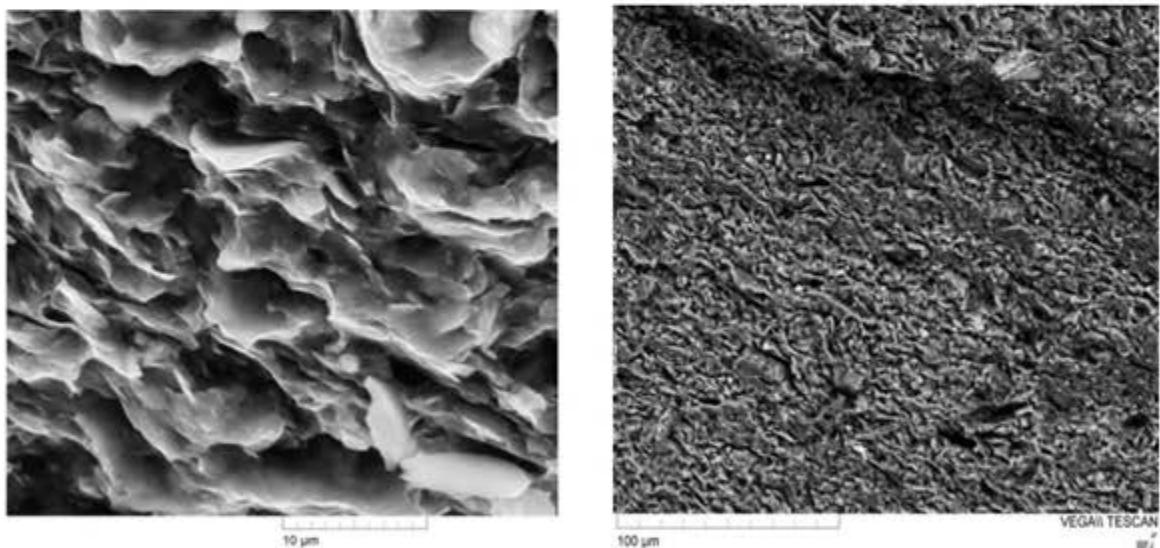


Рис. 3.23. Диспергированные прослойки глинистого вещества под электронным микроскопом

Первая группа, это медленноразмокающие породы, которые при нахождении в воде в течение 2-х суток становятся мягкими и в кусочек влажной породы можно загнать деревянную иглу. **Вторая группа**, это среднеразмокающие поро-

ды, которые при нахождении в воде в течение 2-х суток или при 5-кратном увлажнении и высыхании распадаются на отдельные частички, которые растираются пальцами в дисперсную массу. **Третья группа**, это трудноразмокающие породы, которые при нахождении в воде в течение 2-х суток или при 5-кратном увлажнении и высыхании распадаются на отдельные частички, которые не растираются пальцами в дисперсную массу. И **четвертая группа**, это неразмокающие породы, которые при длительном нахождении в воде (2-5 суток) и 5-кратном увлажнении и высыхании не распадаются на отдельные частички, а испытуемые кусочки породы сохраняют целостность и твёрдость.

В целом же, можно констатировать, что АПГиА имеют свои особенности по составу, структурным и физическим свойствам в сравнении с другими видами глинистого сырья. Это предопределяет с одной стороны их потенциальную пригодность как сырья для получения стенового и дорожного клинкерного кирпича, а с другой – необходимость разработки методики их оценки, разведки, испытаний, разработки особых технологических приёмов производства и т.д.

3.2. Дообжиговые керамические свойства

Оценка пригодности сырья для производства стеновой керамики предусматривает комплекс испытаний. Общепринятой методики испытаний для камневидного сырья на данное время не существует, но, тем не менее, ориентироваться в этом вопросе надо на ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний» и другие источники [32-38]. В комплекс дообжиговых свойств входит определение крупнозернистых включений, содержание тонкодисперсных фракций, пластичности, формовочной влажности, воздушной усадки, чувствительности к сушке и связующей способности. Результаты исследований представлены для трёх типичных месторождений камневидного глинистого сырья – Адербиевского, Жирновского и Замчаловского. Предварительные исследования позволили их условно разделить на три группы по степени литификации – соответственно слаболитифицированные,

среднелитифицированные и сильнолитифицированные. Как ожидается, степень литификации окажет существенное влияние на дообжиговые свойства данного сырья.

3.2.1. Крупнозернистые включения

К крупнозернистым включениям, по ГОСТ 9169 – 75 «Сырьё глинистое для керамической промышленности. Классификация», относятся частицы крупностью более 0,5 мм. Согласно данному документу, по количеству, размеру и виду крупнозернистых включений глинистое сырье подразделяют на отдельные группы. Наиболее вредными крупнозернистыми включениями в глинистом сырье являются карбонатные. Много месторождений бракуется именно по этому показателю. Метод испытаний основан на замачивании навески глинистого сырья массой 1-2 кг в течение 24 часов, последующей промывке пробы на сите 0,5 мм и рассеве на соответствующих ситах. Для АПГиА, учитывая особенности их свойств, в начале порода дробилась до фракции менее 20 мм и затем проводилось замачивание в течение 48 часов. Результаты исследований представлены в таблице 3.2.

Проведённые испытания показали, что АПГиА, могут классифицироваться как сырьё с высоким содержанием различных по размеру крупнозернистых включений. Результаты по одному и тому же месторождению могут значительно различаться, и зависит это от многих факторов – особенностей первичного измельчения сырья, степени его литификации и выветрелости, времени замачивания и т.д. Можно констатировать, что определение содержания крупнозернистых включений по принятой методике не является объективным. По нашему мнению, необходимо измельчать сырьё до фракции 0-1,25 или 0-2,5 мм, имитируя производственный процесс, и уже потом производить промывку и рассев. Это даст возможность оценить сырьё по степени литификации и размокаемости, но при этом стоит измельчать сухое сырьё при заданных параметрах измельчения для сохранения одинаковых условий и сходимости результатов.

Таблица 3.2 – Содержание крупнозернистых включений

Наименование месторождения	Содержание фракций, %			Сумма, %	Макроскопическое описание включений	Намменование группы
	> 5мм	1-5мм	0,5-1мм			
Адербиевское	0,70	2,58	1,52	4,80	Включения представлены, главным образом, неокатанными, угловатыми, преимущественно лещадовидной формы частицами. Большая часть слабо реагирует с HCl. В основном малопрочные, разрушаются руками. Представлены основной сцепментированной породой. Распределение пелитоморфного кальцита в породе происходит, по-видимому, согласно слоистости. Наблюдаются редкие зерна мягкого гипса, со следами растворения, а также кварца, чешуйки слюды.	Со средним содержанием, со средними включениями.
Жирновское	9,09	15,53	7,60	32,22	Не размокшие частицы основной породы, которые растираются руками, частицы алевролита, железисто-глинистые стяжения, редкие зёрна кварца.	С высоким содержанием, со средними включениями.
Замчаловское	17,4	34,5	10,6	62,5	Не размокшие твёрдые частицы основной породы, частицы алевролита, железисто-глинистые стяжения, редкие зёрна кварца, полевых шпатов.	С высоким содержанием, со средними включениями.

3.2.2. Содержание тонкодисперсных фракций

Традиционным способом определения гранулометрического состава для глинистых пород согласно ГОСТ 21216–2014 «Сыре глинистое. Методы испытаний» является пипеточный седиментационный метод. Испытания включают в себя: растирание образцов, кипячение в растворе пирофосфорнокислого натрия, применяемого в качестве диспергатора, отбора проб суспензии пипеткой через фиксированные промежутки времени и с определенной глубины, их высушивание и взвешивание. Этот метод не требует сложного оборудования, однако достаточно трудоемок, базируется на косвенных признаках, в ходе проведения анализов требуется соблюдение постоянства температуры в помещении и полное отсут-

ствие даже очень слабых механических возмущений. Это отражается на результатах – в разных лабораториях результаты существенно различаются.

Проведённые нами многочисленные исследования, показали, что данный метод малопригоден для АПГиА. Это связано с особенностями самого метода, а также с тем, что камнеподобные глинистые породы различаются степенью литификации и размокаемостью. Анализы одинаково подготовленных проб АПГиА, выполненные в различных лабораториях разными исполнителями, существенно отличались друг от друга.

В современных лабораториях для определения грансостава различных материалов используют лазерные дифрактометры. Принцип работы данных приборов основан на фиксации угла отклонения луча лазера от частицы в зависимости от ее линейных размеров. Размеры частиц определяются не по косвенным признакам, как при седиментометрии, а непосредственно фиксируются датчиками. При этом, как подчеркивают многие исследователи, результаты анализов, выполненных с помощью пипеточного седиментационного метода и лазерной дифрактометрии, существенно различаются [173-175]. Для установления пригодности метода лазерной дифрактометрии при определении гранулометрического состава АПГиА и разработки основ для методики оценки качества нами был проведен ряд исследований [176]. Всего нами было исследовано около 20 проб АПГиА с различной степенью литификации и соответственно размокаемостью.

Определение грансостава проводили при различном времени диспергирования и обработки ультразвуком. При этом исследованиям подвергали одну и ту же пробу с увеличением после каждого замера времени диспергации и обработки ультразвуком. В таблице 3.3 приведены условия проведения опытов.

Таблица 3.3 · Условия определения гранулометрического состава

Условия проведения измерений	Циклы диспергации									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Время диспергации, с:										
механической	30	90	150	210	270	330	390	390	390	390
ультразвуком	–	–	–	–	–	–	–	30	90	150

Подготовка проб с учетом особенностей сырья и принятых в технологии керамики способов подготовки сырьевых материалов заключалась в подсушивании породы и в «мягком» ударно-раздавливающем измельчении до прохождения материала через сито с ячейками 0,16 мм. Результаты для некоторых из исследованных камнеподобных глинистых пород с различной степенью литификации показаны в графическом виде на рисунке 3.24.

Полученные результаты позволили сделать интересные выводы, которые ввиду малого объёма накопленной информации носят пока предварительный характер. Для лучшего понимания динамики процесса анализ полученных данных приведён пофракционно.

1. Содержание фракции 0-1 мкм в образцах, прошедших разовую диспергацию, составляет от 4,7 % до 6,0-6,2 % у аргиллитов. По мере увеличения продолжительности механической диспергации содержание фракции 0-1 мкм несколько уменьшается, а затем незначительно увеличивается. Уменьшение содержания фракции 0-1 мкм в начальный период может быть объяснено гетерогенностью частиц по плотности, их формой, способом подготовки, ориентацией в суспензии и коагуляцией. Ультразвуковая диспергация дает незначительный прирост содержания фракции 0-1 мкм – от 1,2 % до 2,5 %.

2. Содержание фракции 1-2 мкм в образцах, прошедших одноразовую диспергацию, составляет от 5,3 % до 6,8-6,9 %. По мере увеличения продолжительности механической диспергации содержание фракции 1-2 мкм несколько уменьшается, что может быть объяснено теми же причинами, что и для фракции 0-1 мкм. Ультразвуковая диспергация с 8 циклами даёт незначительный прирост содержания фракции 1-2 мкм – от 0,1 % до 2,6 %. По-видимому, количество фракций 0-1 и 1-2 мкм ограничено содержанием смектитовых и смешанослойных иллит-смектитовых частиц, имеющих размеры от 0,1 до 2 мкм при среднем размере 0,5 мкм. Эти частицы характеризуются различной формой – листоватой, пластинчатой, волокнистой, что подтверждается как российскими, так и зарубежными исследованиями [151-153,177]. Не совсем понятен факт, что существенных

отличий по содержанию фракций 0-1 и 1-2 мкм между АПГиА различной степени литификации нет.

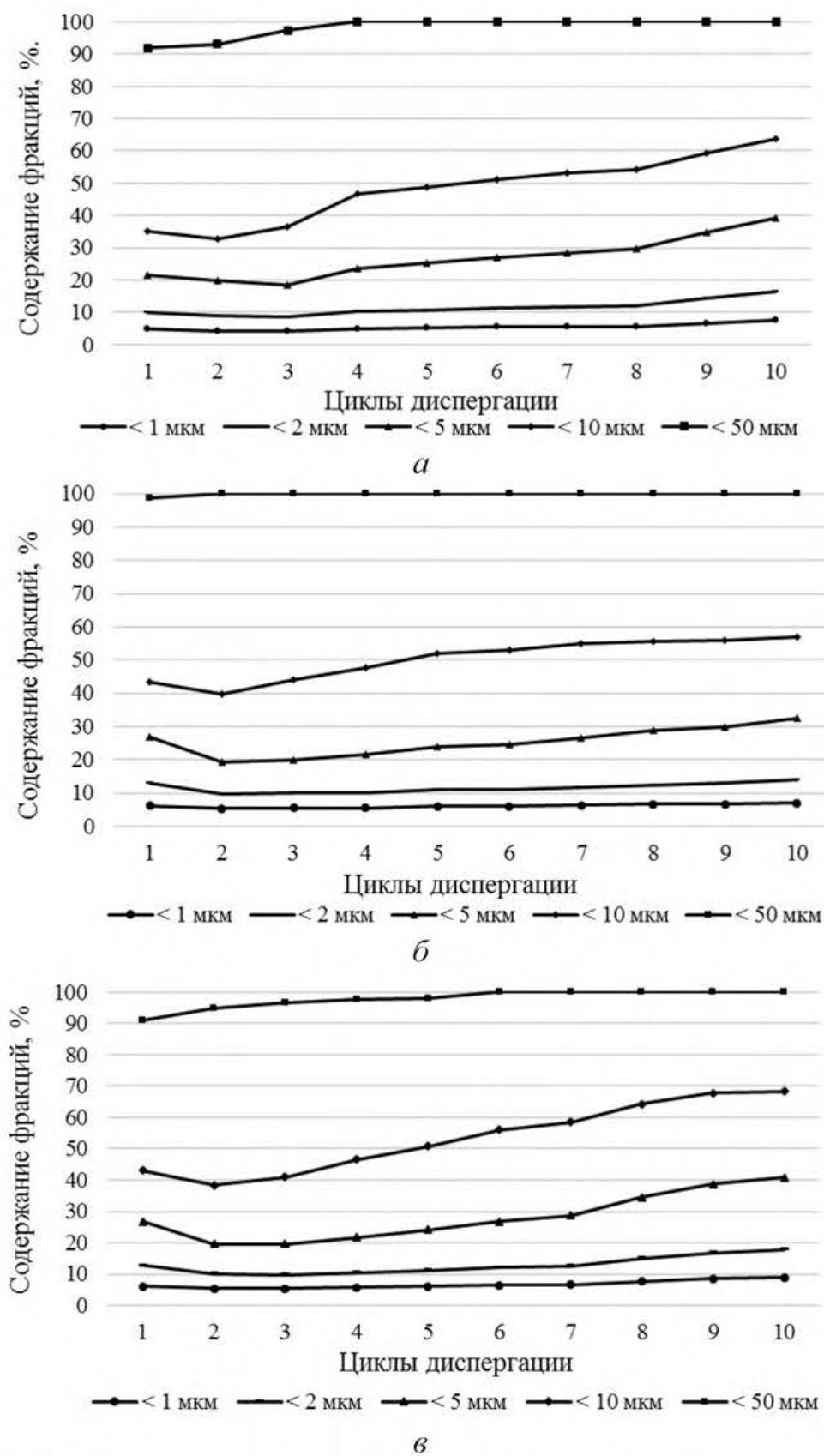


Рис. 3. 24. Гранулометрический состав камнеподобных глинистых пород различных месторождений: а – Адербиевское; б – Жирновское; в – Замчаловское

3. Содержание фракции 2-5 мкм в образцах, прошедших одноразовую диспергию, составляет от 11,5 до 14,0 %. По мере увеличения продолжительности механической диспергации содержание фракции 2-5 мкм также, как и для фракции 0-2 мкм, несколько уменьшается, а затем несущественно возрастает. Так, после семи циклов диспергации содержание фракции 2-5 мкм для АПГ составляет 15,0-16,7 %. Более существенное влияние на содержание фракции 2-5 мкм оказывает ультразвуковая диспергация (8-10 циклы). За счёт неё содержание данной фракции увеличивается в 1,2-1,5 раза. Причем наибольший прирост наблюдается для аргиллитов, наименьший – для аргиллитоподобных глин. Для объективного объяснения этих закономерностей, по-видимому, необходимо проведение исследований на монофракционных порошках.

4. Интересные данные выявлены для фракции 5-10 мкм. Содержание данной фракции в изначальных пробах составляет от 13,7 % до 16,4 %. По мере увеличения времени механической диспергации содержание данной фракции существенно увеличивается – в 1,72-1,85 раза. Наибольший прирост наблюдается у аргиллитов, наименьший – у аргиллитоподобных глин. Ультразвуковая диспергация, как это ни странно, приводит к незначительному уменьшению данной фракции (на 2-10 %). Безусловно, ультразвук не может соединять частицы. Здесь речь идет о коагуляции. Добавка раствора пирофосфорнокислого натрия, как показали эксперименты, препятствует коагуляции, однако воздействие ультразвука не привело к существенному увеличению содержания данной фракции.

5. Содержание фракции 10-50 мкм в образцах, прошедших одноразовую диспергию, составляет в среднем от 45,7 % у аргиллитов – до 58,9 % у АПГ. По мере увеличения продолжительности механической и ультразвуковой диспергации содержание фракции 10-50 мкм уменьшается до 30,2-43,2 %. Наибольшее уменьшение данной фракции наблюдается у АПГ (на 20,5 %), наименьшее (11,1 %) – у аргиллитов. Происходит это за счёт перехода данной фракции в более тонкие фракции – в основном 5-10 мкм.

6. Содержание фракции 50-160 мкм изначально составляло от 1,5 до 14,1 %. По мере диспергации содержание данной фракции практически приблизилось к нулю для всех разновидностей АПГиА.

Добавка раствора пирофосфорнокислого натрия при проведении испытаний позволила снизить коагуляцию частиц, особенно тонких фракций, однако на общее их содержание и соотношение фракций, а также интенсивность диспергации это практически не повлияло.

Определение содержания тонкодисперсных фракций по ГОСТ 21216–2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний» показало, что данный метод применим только для аргиллитоподобных глин. Аргиллиты трудно и нестабильно диспергируются при кипячении в растворе пирофосфорнокислого натрия, и результаты для одной и той же пробы слишком отличаются. Результаты определения гранулометрического состава АПГ Адербиевского и Жирновского месторождений определенные по ГОСТ 21216–2014 (п. 5.2), приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Результаты определения гранулометрического состава методом пипетки

Месторождение	Содержание фракций, мм, %							
	> 0,5	0,5 – 0,2	0,2 – 0,09	0,09 – 0,063	0,05 – 0,063	0,01 – 0,005	0,005 – 0,001	<0,001
Адербиевское	1,38	0,70	5,52	0,30	37,38	9,76	19,12	25,84
Жирновское	3,60	2,00	0,50	0,1	50,32	12,32	20,56	10,60

В таблице 3.5 приведены сравнительные данные по определению тонкодисперсных фракций различными методами. Как видно, содержание фракции 0-0,001 мм при определении седиментационным пипеточным методом существенно выше в сравнении с методом лазерной дифракции даже при условии диспергации ультразвуком. Отличаются содержания и других фракций. Это типично при сравнении этих методов и отмечается многими исследователями при определении гранулометрического состава почв и суглинков [173-175]. При этом отмечается, что метод лазерной дифракции является более объективным. Нами также это подтверждено при сравнении результатов на типичных суглинках.

Таблица 3.5 – Содержание тонкодисперсных фракций по седиментационному пипеточному методу (I) и методу лазерной дифракции (II)

Месторождение	Содержание фракций, %, размером, мм					
	0,01 – 0,005		0,005 – 0,001		< 0,001	
	I	II	I	II	I	II
Адербиевское	9,8	24,4	19,1	23,0	25,8	7,5
Жирновское	12,3	24,4	20,6	25,3	10,6	7,0

Проведённые исследования позволили получить данные по определению грансостава АПГиА методом лазерной дифракции и сделать некоторые выводы, которые помогут в разработке соответствующей методики.

1. При определении грансостава АПГиА методом лазерной дифракции важен способ подготовки проб, учитывающий особенности данного сырья и заключающийся в подсушивании породы, ударно-раздавливающем измельчении (без перетирания) до прохождения материала через сито с ячейками 0,16 мм, и последующим кипячением в растворе пиофосфорнокислого натрия.
2. Целесообразным является определение грансостава АПГиА при определенных параметрах механической и ультразвуковой диспергации.
3. Для АПГиА при проведении испытаний необходимо подобрать оптимальную концентрацию раствора пиофосфорнокислого натрия, применяемого в качестве диспергатора во избежание коагуляции частиц.
4. При анализе полученных данных необходимо учитывать существенно анизометричную форму большинства слагающих минералов и частиц АПГиА, а также большую их гетерогенность по плотности.
5. Метод лазерной дифракции может быть очень полезен при определении гранулометрического состава тонких порошкообразных масс в технологических процессах.
6. Для разработки методики определения грансостава АПГиА необходима выработка общепринятой терминологии, накопление эмпирических данных, полученных в различных лабораториях, их сопоставление и анализ, сравнение результатов, полученных разными методами, и разработка соответствующих нормативных документов.

3.2.3. Пластичность

Пластичность – это способность увлажненной керамической массы деформироваться при воздействии механической нагрузки без нарушения сплошности и сохранять полученную форму после снятия нагрузки [30,35,36]. Пластичность важная характеристика глинистого сырья, и её определение является обязательным даже при испытании рядовых проб. Классификация сырья по пластичности осуществляется согласно ГОСТ 9169 – 75 «Сырьё глинистое для керамической промышленности. Классификация». Выделяют следующие группы сырья – высокопластичные (число пластичности выше 25), среднепластичные (число пластичности 15-25), умеренно-пластичные (число пластичности 7-15), малопластичные (число пластичности 3-7) и непластичные (не дают пластичного теста). Существуют различные методы определения пластичности. Согласно ГОСТ 21216 2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний» (п. 5.3.1) принят метод А.М. Васильева, основанный на определении разности влажностей массы, соответствующих нижней границе текучести и границе раскатывания. Подготовка проб заключается в «мягком» измельчении до прохождения через сито с сеткой 0,5 мм.

Проведённые нами исследования показали, что слаболитифицированные глинистые породы (Адербисевское месторождение, собственно аргиллитоподобные глины) имеют пластичность 9-12 единиц, среднелитифицированные (Жирновское месторождение, переходная разновидность между аргиллитоподобными глинами и аргиллитами) – 7-10 единиц, сильно-литифицированные (Замчаловское месторождение, собственно аргиллиты) – 4-7 единиц. Важной особенностью АПГиА, в отличие от обычных размокаемых глин, является способность к увеличению пластичности при более тонком измельчении (рис. 3.25). Это отмечалось и раньше различными исследователями при изучении аргиллитов и имеет важное технологическое значение, которое заключается в возможности регулирования формовочных свойств АПГиА [178,179]. Также, нами было установлено, что пластичность АПГиА возрастает на 1-3 единицы при многократном увлажнении и

высушивании порошка и продолжительном нахождении его во влажном состоянии (недели – месяцы). Это закономерно, учитывая состав и структуру АПГиА.

Как отмечали многие исследователи, пластичность глинистых пород обусловлена главным образом дисперсностью минеральных частиц и их взаимодействием между собой и водой. Кондратенко В.А. и другими исследователями для обычных размокаемых глин была установлена прямолинейная зависимость от содержания в глине тонкодисперсной фракция с размером частиц менее 0,01 мм и пластичностью (рис. 3.26) [30].

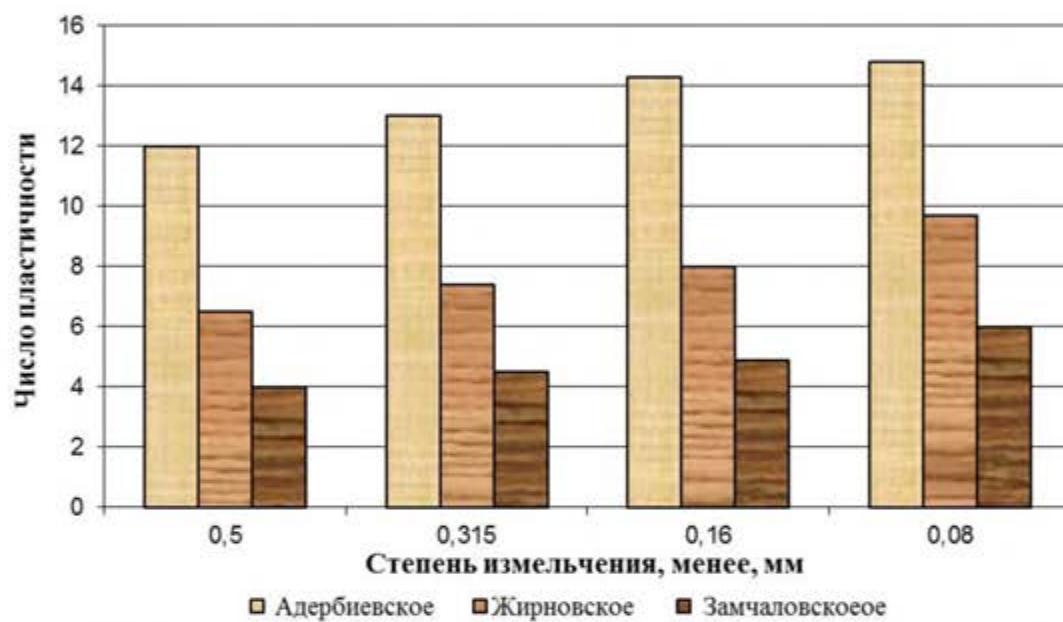


Рис. 3.25. Зависимость пластичности АПГиА от степени измельчения

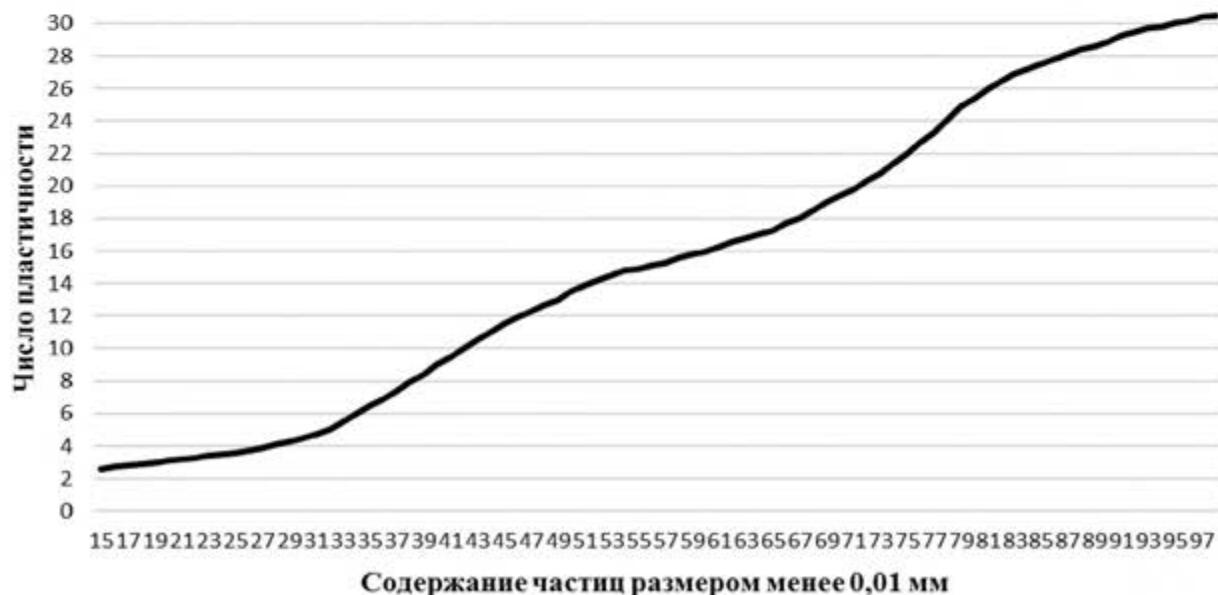


Рис. 3.26. Зависимость пластичности глинистого сырья от содержания в нём частиц размером менее 0,01 мм (по Кондратенко В.А.)

Проведённые нами исследования, показали, что данные закономерности могут быть применены только для слаболитифицированных аргиллитоподобных глин. Для средне- сильнолитифицированных АПГиА такой закономерности не наблюдается даже при тонком измельчении (рис. 3.27).

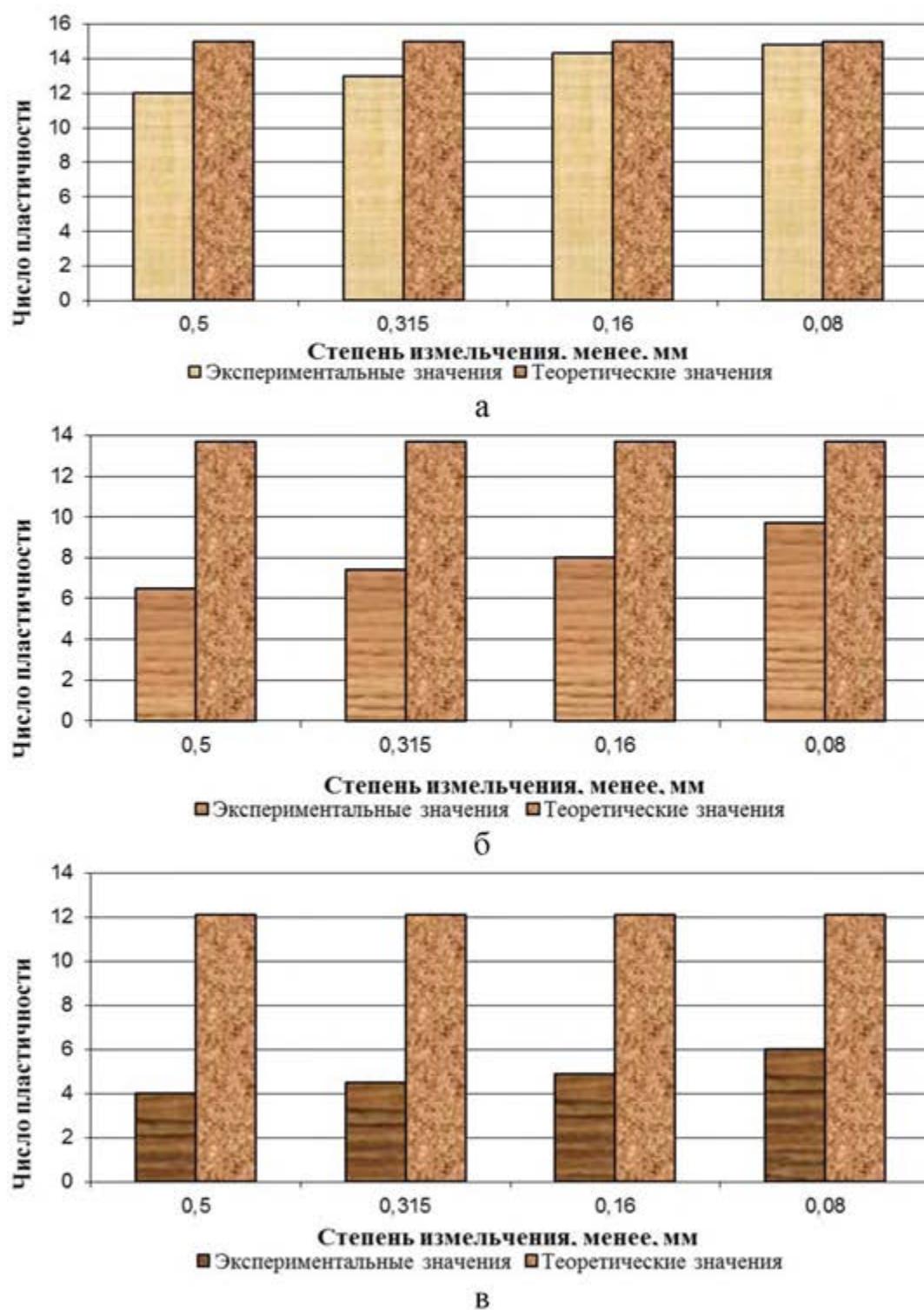


Рис. 3.27. Сравнение реальной и расчётной пластичности АПГиА: а – Адербиевское; б – Жирновское; в – Замчаловское месторождение

3.2.4. Формовочная влажность, воздушная усадка и сушильные свойства

Под формовочной влажностью понимают количество воды, необходимое для придания керамической массе нормальной рабочей консистенции при пластическом формировании, при которой масса, проявляя формовочные свойства, сохраняет без деформации приданную форму и при раскатывании не прилипает к рукам и металлу. Это не регламентируемый показатель и в зависимости от способа производства изделий он существенно изменяется: минимальная влажность у пресс-спорошка при компрессионном способе формования, большая при способе «жёсткой» экструзии, ещё большая при обычном экструзионном способе и самая большая при мягком («ручном») формировании. В практическом общем плане считается, что чем меньше формовочная влажность, тем лучше, т.к. потребуется меньше энергозатрат на сушку изделий. В технологии керамики обычно оперируют относительной формовочной влажностью, определяемой по формуле:

$$W_{отн.} = (m_1 - m_2) / m_1 \cdot 100\%, \quad (3.3)$$

где m_1 – масса влажной пробы; m_2 – масса сухой пробы.

В лабораторных условиях определение формовочной влажности в некоторой степени субъективно и не имеет строгого научного обоснования. Для глинистого сырья нормальная формовочная влажности колеблется в интервале от 16 до 30 %. Большие показатели у монтмориллонитовых глин, меньшие у отощённых суглинков, каолиновых сухарных глин, глинистых сланцев. АПГиА в силу особенностей вещественного состава и структуры имеют небольшую формовочную влажность: у слаболитифицированных разновидностей это 19-21 %, у среднелитифицированных – 16-19 % и у сильнолитифицированных – 14-17 %. Важной особенностью АПГиА, в отличие от обычных размокаемых глин, является способность к увеличению формовочной влажности (на 1-2 %) при их более тонком измельчении, а также при длительном вылеживании во влажном состоянии.

Воздушная усадка является важным показателем глинистого сырья и керамических масс – чем она меньше, тем лучше. В технологии стеновой керамики считается, что воздушная усадка при экструзионном и мягкому формировании не

должна превышать 7 %. Она взаимосвязана с другими характеристиками сырья, и обусловлена вещественным составом и структурными особенностями сырья. Ввиду плотной структуры и минералогического состава, АПГиА отличаются небольшой воздушной усадкой – от 2 до 7 %. Это предопределяет возможность ускоренной сушки изделий, а также минимальные затраты и количество брака. Особенностью АПГиА, в отличие от обычных размокаемых суглинков и глин, является способность к увеличению воздушной усадки при их более тонком измельчении. Однако до критических значений, когда надо вводить отощители, она не доходит (рис. 3.28).

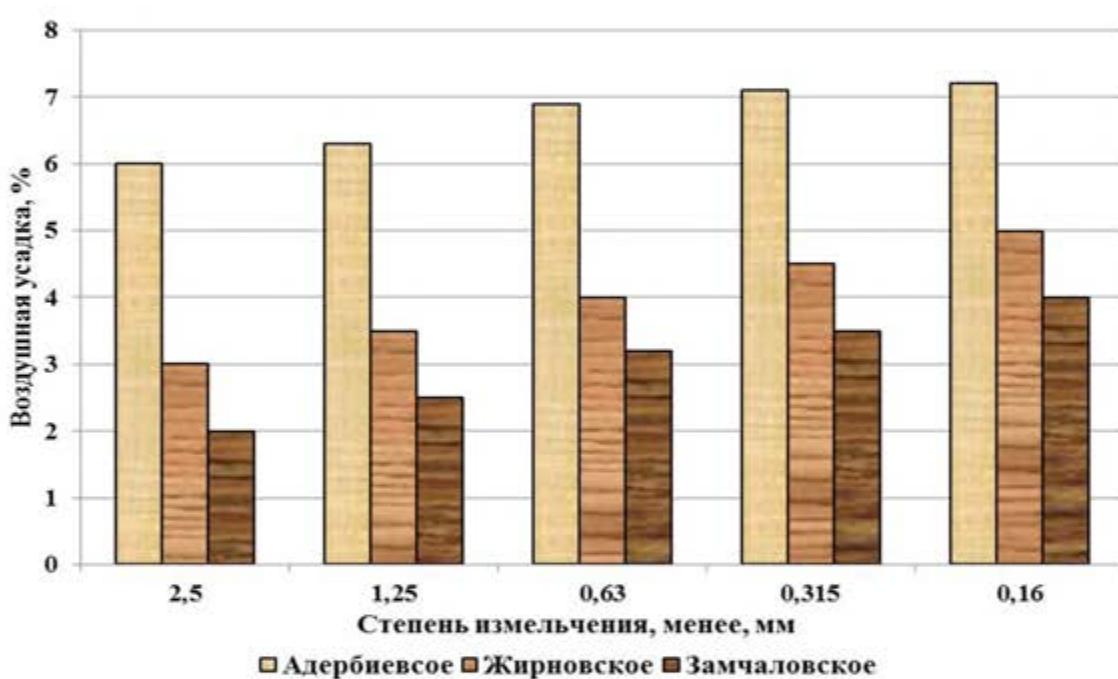


Рис. 3.28. Зависимость воздушной усадки АПГиА от степени измельчения

Под сушильными свойствами и чувствительностью к сушке понимается способность сырья выдерживать сушку без трещин и деформаций. Сушильные свойства обычно определяются методом А.Ф. Чижского. За критерий принято время облучения свежесформованного образца мощным лучистым тепловым потоком до момента возникновения в нём трещин. При появлении трещин ранее 100 секунд глинистое сырьё считается высокочувствительным к сушке, при появлении трещин в период от 100 до 180 секунд – среднечувствительным и при появлении трещин (или не появления) через 180 секунд – малочувствительным. Проведённые нами многочисленные эксперименты показали, что слаболитифицирован-

ные разновидности АПГиА являются мало- и среднечувствительными к сушке, средне- и сильнолитифицированные – малочувствительные (табл. 3.6). Это очень хорошие показатели. Большинство кирпичных глин и суглинков являются высоко- и среднечувствительными к сушке, что предопределяет мягкие и продолжительные режимы сушки.

Таблица 3.6 – Результаты определения чувствительности к сушке

Вид АПГиА	Время появления первых трещин, сек.	Классификация
Слаболитифицированные	150-200	средне- малочувствительные
Среднелитифицированные	> 180	малочувствительные
Сильнолитифицированные	не появляются	малочувствительные

3.2.5. Связующая способность

Связующую способность глинистого сырья, согласно ГОСТ 21216–2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний» (п. 5.33) оценивают свойствами смеси пластичной глины и отощающего материала и высушенных образцов, изготовленных из этих смесей, по следующим показателям:

- числу пластичности смеси глинистого сырья с максимальным количеством песка, при котором образуется масса с числом пластичности не менее 7;
- изменению механической прочности при статистическом изгибе и сжатии высушенных при температуре (105 ± 5) °С образцов, сформованных из глиняных масс с разным содержанием отощающего материала;
- формовочным свойствам глиняных масс с разным содержанием отощающего материала.

Основным практическим смыслом данного свойства, является способность после сушки получать достаточно прочный полуфабрикат (сырец), который может выдерживать без разрушения и дефектов последующие производственные операции – транспортировку, пакетировку и т.д. Учитывая практическую целесообразность и камнеподобный характер АПГиА, наиболее приемлемым для них способом определения связующей способности является определение механической прочности образцов-балочек при статистическом изгибе при различной сте-

пени измельчения. Согласно ГОСТ 9169 – 75 «Сырьё глинистое для керамической промышленности. Классификация» в зависимости от механической прочности на изгиб в сухом состоянии глинистое сырьё подразделяют на группы, указанные в таблице 3.7. Как показывает практика, для современных технологических линий предел прочности при изгибе должен составлять не менее 0,5-1 МПа. На рисунке 3.29 показаны зависимости предела прочности при изгибе высушенных образцов от степени измельчения АПГиА.

Таблица 3.7 – Классификация глинистого сырья в зависимости от механической прочности на изгиб в сухом состоянии

Наименование группы	Норма прочности на изгиб в сухом состоянии, МПа
С очень низкой механической прочностью	Менее 1
С низкой механической прочностью	1 – 2
С умеренной механической прочностью	2 – 5
Со средней механической прочностью	5 – 10
С высокой механической прочностью	Св. 10

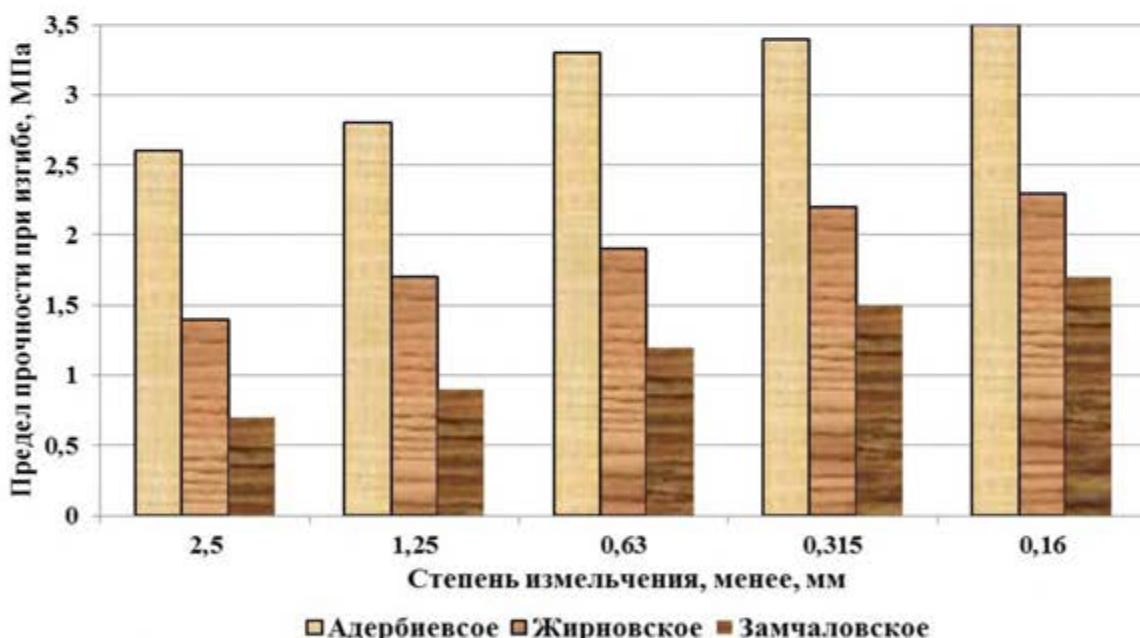


Рис. 3.29. Зависимость $R_{\text{изг.}}$ высушенных образцов от степени измельчения

Как видно, наблюдается закономерная зависимость – с увеличением степени измельчения увеличивается и прочность высушенных образцов. Прочность менее 1 МПа имеют только образцы из аргиллита Замчаловского месторождения (сильнолитифицированные разновидности) при степени его измельчения 0,0-1,25 мм и

0,0-2,5 мм. При этом, как показали предварительные исследования, прочность образцов компрессионного формования выше в сравнении с образцами, полученными пластическим способом.

Анализируя полученные свойства АПГиА можно говорить, что это достаточно обширная группа пород с рядом положительных свойств – достаточная пластичность и формующая способность, малая воздушная усадка и чувствительность к сушке и т.д. Важной особенностью АПГиА является возможность регулировать свойства за счёт изменения степени измельчения, которая для каждого вида сырья, вида продукции и технологии будет индивидуальна. Полученные данные, позволяют предполагать, что производство КК на основе АПГиА можно осуществлять любым из существующих четырёх способов – экструзионное формование, жёсткая экструзия, компрессионное формование и технология мягкой «ручной» формовки. Выбор того или иного способа производства зависит от конкретных факторов – свойств сырья, вида и ассортимента продукции, стоимости оборудования, особенностей его эксплуатации и т.д.

3.3. Обжиговые свойства

Обжиг является основой любого керамического производства. В результате обжига изделие приобретает те свойства, по которым можно судить о его качестве. В большинстве случаев исправить «результаты обжига» не представляется возможным. Физико-химические преобразования, происходящие при обжиге, называют спеканием. Этот процесс достаточно сложный и зависит от многих факторов – вещественного состава сырья, его дисперсности, способа подготовки образцов, режима обжига и т.д. [95]. В общем виде к обжиговым свойствам, по которым можно судить о потенциальной пригодности сырья для производства тех или иных видов изделий, можно отнести огнеупорность, огневую усадку, водопоглощение, среднюю плотность и прочность обожжённых образцов, а также их цвет. При этом, как правило, сырьё оценивают под какой-либо вид изделий и что касается клинкерного кирпича, то к нему предъявляются свои требования. СКК

должен иметь предел прочности при сжатии от 30 до 100 МПа, предел прочности при изгибе более 4,4 МПа, водопоглощение менее 6,0 %, морозостойкость более 75 циклов, кислотостойкость более 95 %. ДКК иметь предел прочности при изгибе более 7,5 МПа, среднюю плотность не менее 2100 кг/м³, водопоглощение менее 2,5 %, морозостойкость более 200 циклов, кислотостойкость более 95 %, истираемость кирпича должна быть не более 1,5 г/см². Все эти свойства взаимосвязаны, и по одному свойству можно косвенно судить о других. Так, если изделие обладает низким водопоглощением и высокой прочностью, можно говорить, что оно будет и морозостойким, кислотостойким, устойчивым к истиранию.

Определение обжиговых свойств для АПГиА является сложной задачей. Если для обычного размокаемого глинистого сырья основным внешним фактором того или иного свойства является температура обжига, то для АПГиА это еще и степень измельчения или зерновой состав. Это подтверждено нашими предварительными исследованиями и исследованиями других авторов для камневидного сырья [2,40, 53-56,60,64,70,138-140,144,155,156 и др.]. Основываясь на этом и учитывая возможности применяемого современного оборудования, а также то, что согласно ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний» (п. 5.25) для определения зернового состава отдельных фракций камнеподобного глинистого сырья используются сита 1,25 и 2,5 мм, нами применялись для определения обжиговых свойств фракции кратные им в меньшую сторону: 0-1,25; 0-0,63; 0-0,315 и 0-0,16 мм. Данным фракционным составом также характеризуется песок для строительных работ, что достаточно удобно. Зерновой состав отдельных фракций представлен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Зерновой состав отдельных фракций, измельчённых АПГиА

Наибольшая крупность зёрен измельчённого сырья, мм	Содержание фракций, мм, % по массе			
	1,25-0,63	0,63-0,315	0,315-0,16	< 0,16
1,25	14-20	20-26	22-28	30-36
0,63	–	20-28	28-38	38-46
0,315	–	–	36-50	50-64
0,16				100

Интервал температур, варьировался от 900 до 1150 °С. Результаты исследований представлены по следующим основным свойствам: огнеупорность, предел прочности при сжатии, предел прочности при изгибе, водопоглощение, средняя плотность и огневая усадка.

3.3.1. Огнеупорность

Огнеупорность – это свойство глинистого сырья и керамических материалов противостоять действию высоких температур не расплавляясь. Согласно ГОСТ 9169-75 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация» в зависимости от огнеупорности глинистое сырье подразделяют на следующие группы: огнеупорные – показатель огнеупорности 1580 °С и выше; тугоплавкие от 1350 до 1580 °С и легкоплавкие менее 1350 °С. Данная классификация изначально разрабатывалась для огнеупорной промышленности и на наш взгляд не совсем подходит для производства стеновой керамики и клинкерного кирпича. Практически всё сырье для этих целей является легкоплавким. Опыт других исследователей и наш опыт позволяет рекомендовать разделить легкоплавкое глинистое сырьё на 2 подгруппы: до 1200 °С – это условно сырьё очень легкоплавкое и от 1200 до 1350 °С – это условно сырьё просто легкоплавкое. Однако этот вопрос требует обсуждения и что касается камневидного сырья выработки общепринятой методики испытаний. Так согласно ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний» (п. 5.5.1) огнеупорность устанавливают на основании определения температуры падения пироскопов, изготовленных из используемого глинистого сырья, при их нагревании. При этом подготовка сырья заключается в его проминании во влажном состоянии до полной однородности и вылеживании в течение 24 часов. Для камневидного сырья этот метод не совсем пригоден, т.к. его предварительно надо измельчить, а степень измельчения сама по себе влияет на огнеупорность. В таблице 3.9 приведены данные об огнеупорности некоторых из исследованных проб АПГиА при различной степени измельчения (фракционном составе).

Таблица 3.9 – Огнеупорность АПГиА при различном фракционном составе измельчённого сырья

№№ пп	Наименование месторож- дения или проявления	Огнеупорность при фракционном составе, °С, мм		
		0-0,16	0-0,315	0-0,63
1	Алербиевское	1140	1160	1160
2	Афипское	1140	1150	1170
3	Горняцкое	1160	1170	1190
4	Боксанское	1180	1200	1210
5	Жирновское	1150	1160	1180
6	Южночеревковское	1210	1220	1220
7	Даховское	1160	1170	1190
8	Замчаловское	1140	1150	1160
9	Владимировское	1150	1160	1180
10	Власово-Аютинское	1190	1210	1230
11	Нотаповское	1220	1250	1260
12	Кульбакинское	1260	1280	1300

Как видно, наблюдается прямая зависимость между степенью измельчения исходного сырья и его огнеупорностью – чем более тонко измельчено сырьё, тем ниже огнеупорность. В целом же, практически все АПГиА относятся к группе легкоплавкого сырья. Прежде всего, это связано с химико-минералогическим составом – соотношением различных оксидов – алюминия, калия, натрия, кальция, магния, железа. Легкоплавкость АПГиЛ предполагает, что достичь необходимых физико-механических свойств изделий можно будет при относительно невысоких температурах обжига – до 1100 °С. Однако наличие органической составляющей и железистых соединений свидетельствуют о необходимости очень продуманно подходить к режиму обжига.

3.3.2. Предел прочности при сжатии и изгибе

Согласно требованиям ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия», для стенового клинкерного кирпича предел прочности при сжатии должен быть 30-100 МПа, при изгибе более 4,4 МПа. Для дорожного клинкерного кирпича согласно ГОСТ 32311-2012 «Кирпич керамиче-

ский клинкерный для мощения» предел прочности при изгибе должен быть не менее 7,5 МПа. Требований по пределу прочности при сжатии нет. Однако по данным различных источников и собственных данных, импортный КК имеет предел прочности при сжатии 60-250 МПа, при изгибе 12-32 МПа. Учитывая «лабораторный» фактор или фактор масштабности, который большинство лабораторий принимают 0,7, можно говорить, что в лабораторных условиях предел прочности при сжатии образцов для СКК должен быть не менее 50 МПа и при изгибе не менее 7 МПа. Для ДКК не менее 80 МПа при сжатии и не менее 15 МПа при изгибе. И это при ориентации на «нижние» марки изделий. При ориентации на «средние» марки изделий прочность должна быть выше.

На рисунках 3.30 и 3.31 показана зависимость предела прочности при сжатии и изгибе образцов от температуры обжига и степени измельчения исходного сырья для выбранных нами базовых видов АПГиА. Для других, изученных нами месторождений АПГиА, наблюдаются примерно такие же зависимости. Как видно из графиков, обожжённые образцы, обладают достаточно высокими показателями прочности, которые в зависимости от степени измельчения и температуры обжига изменяются в широком диапазоне. Так, для Адербиевского месторождения прочность при сжатии изменяется от 23 до 90 МПа, для Жирновского – от 18 до 186 МПа, для Замчаловского – 17 до 129 МПа. При этом, только за счёт более тонкого измельчения предел прочности при сжатии образцов Адербиевского месторождения увеличивается в 1,3-1,7 раз, а при изгибе в 1,6-1,8 раз, для Жирновского месторождения в 2,2-3,8 раз и 1,8-2,2 раза, для Замчаловского месторождения в 1,7-2,6 раз и 1,8-2,3 раза. На наш взгляд, это объясняется отношением к измельчению различного по степени литификации сырья. Так, при измельчении АПГ Жирновского месторождения образуется больше тонких фракций, которые дополнительно диспергируются при увлажнении. АПГ Адербиевского месторождения изначально более диспергированы. Аргиллиты Замчаловского месторождения более литифицированы и при измельчении в меньшей степени «дают» тонкие фракции, которые еще и мало диспергируются при увлажнении.

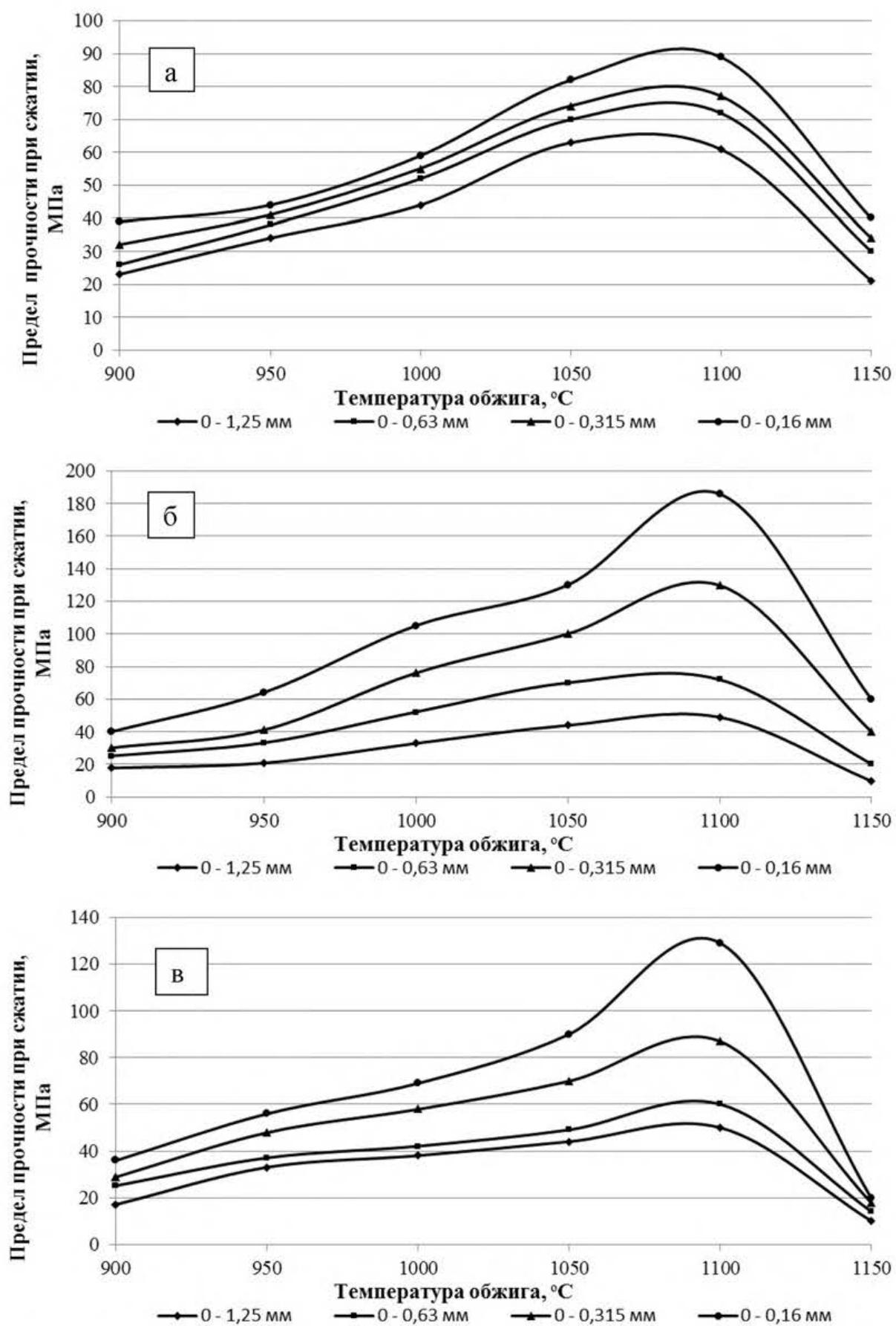


Рис. 3.30. Зависимость предела прочности при сжатии образцов от степени измельчения и температуры обжига: а – Адербиевское; б – Жирновское; в – Замчаловское месторождение

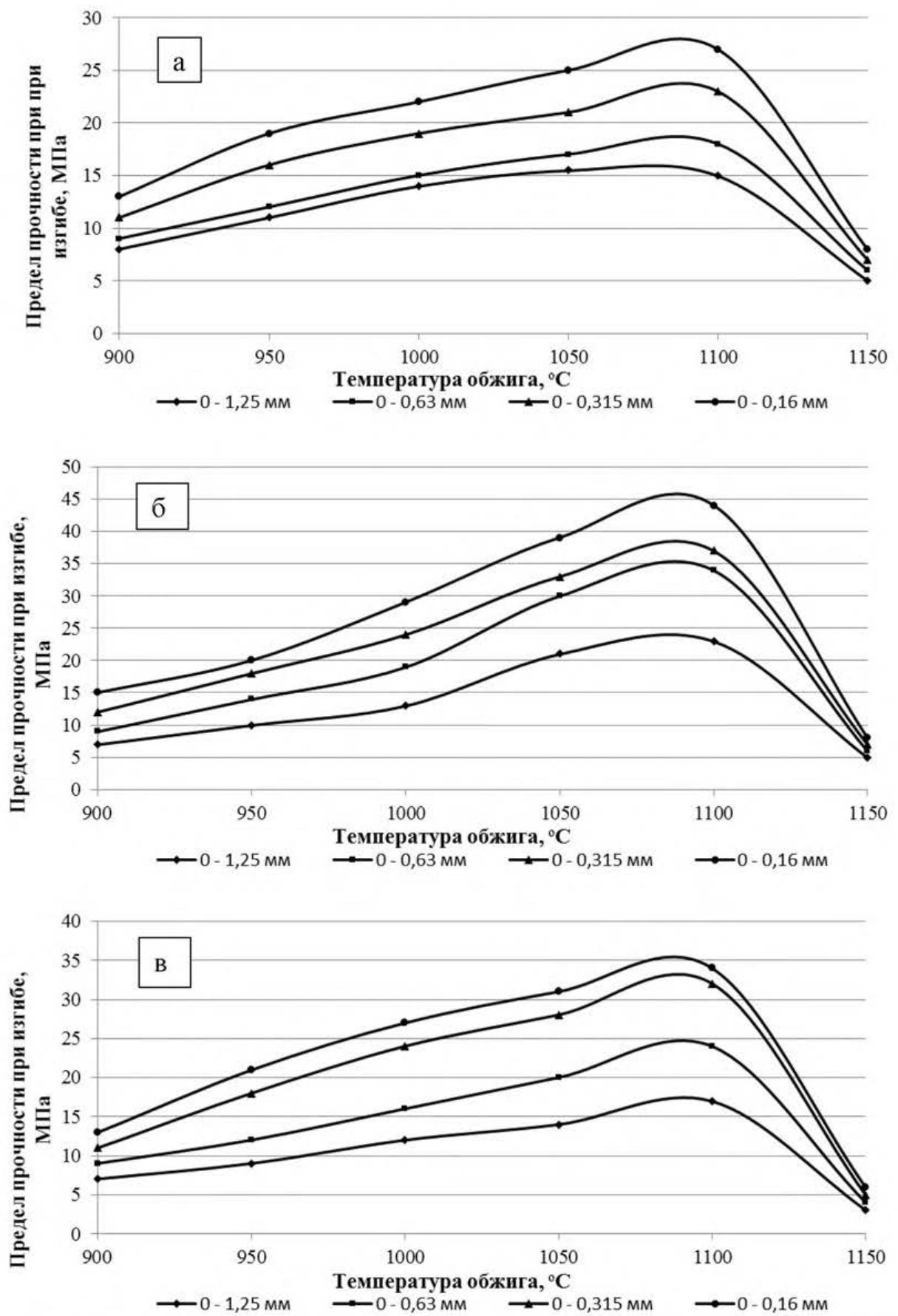


Рис. 3.31. Зависимость предела прочности при изгибе образцов от степени измельчения и температуры обжига: а – Адербиевское; б – Жирновское; в – Замчаловское месторождение

Температура обжига также существенно влияет на прочность образцов – с её увеличением прочность образцов увеличивается. Это закономерно для технологии керамики, так как температура обжига, также как и дисперсность частиц керамической массы, являются важнейшими факторами спекания [40,80,95]. В интервале температур от 900 до 1100 °С предел прочности при сжатии увеличивается в 2,2-4,6 раз, предел прочности при изгибе в 2,0-3,8 раз. Такой разброс по увеличению прочности объясняется особенностями вещественного состава самого сырья и особенностями его зернового состава. Падение прочности при температуре 1150 °С обусловлено пережогом и соответственно вспучиванием и деформацией образцов. Данные дефекты не наблюдаются при медленном обжиге в интервале температур 1050-1150 °С. Однако риски появления таких дефектов при температуре обжига выше 1100 °С всё же есть.

В целом же, следует отметить, что обожжённые образцы на основе АПГиА обладают достаточно высокой прочностью в сравнении с традиционным для стеновой керамики сырьём – суглинками. Если ориентироваться на минимальный предел прочности при сжатии 50 МПа и более 7 МПа при изгибе для стекового клинкера, то данные показатели для Адербиевского месторождения достигаются уже при степени измельчения менее 0,63 мм и температуре обжига начиная с 1000 °С. Для Жирновского месторождения также, но при температуре обжига 950 °С, для Замчаловского месторождения при степени измельчения 0-0,63 мм и температуре обжига 1100 °С, при степени измельчения 0-0,315 мм и температурах обжига 1000-1100 °С, при степени измельчения 0-0,16 мм и температурах обжига 950-1100 °С. Если говорить о ДКК, и ориентироваться на минимальный предел прочности при сжатии 80 МПа и более 12 МПа при изгибе, то данные показатели для Адербиевского месторождения достигаются только при степени измельчения 0-0,16 мм и температуре обжига 1050-1100 °С, для Жирновского месторождения – при степени измельчения 0-0,315 мм и температуре обжига 1050-1100 °С и при степени измельчения 0-0,16 мм и температуре обжига 1000-1100 °С, для Замчаловского месторождения – при степени измельчения 0-0,315 мм и температуре

обжига 1100 °С и при степени измельчения 0-0,16 мм и температуре обжига 1050-1100 °С. Проведенные исследования показали, что образцы на основе АПГиА обладают достаточно высокой прочностью на изгиб, которая значительно превышает требуемые показатели. Обусловлено это структурными особенностями и особым вещественным составом – наличием удлинённо-пластинчатых гидрослюд в составе АПГиА [144,154,156]. Полученные данные позволяют надеяться на высокие результаты при испытаниях данного сырья при компрессионном способе формования образцов и оптимальных параметрах влажности и давления прессования.

3.3.3. Водопоглощение

Водопоглощение является одним из основных свойств клинкерного кирпича и по нему можно косвенно судить о морозостойкости, долговечности, истираемости изделий. Согласно ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» для стенового клинкерного кирпича водопоглощение должно быть менее 6 %. Нижний предел водопоглощения не ограничен, однако на практике это не ниже 3 %. Водопоглощение дорожного клинкерного кирпича согласно ГОСТ 32311-2012 «Кирпич керамический клинкерный для мощения» должно быть менее 2,5 %. Белорусский и немецкий ГОСТы ограничивают водопоглощение 4 %. На практике обычно импортный кирпич имеет водопоглощение не более 3 %. ДКК, выпускаемый группой ЛСР, являющийся единственным в России, имеет водопоглощение 1,0-2,5 %.

На рисунке 3.32 показана зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига и степени измельчения исходного сырья для выбранных нами базовых видов АПГиА. Для других, изученных нами месторождений АПГиА, наблюдаются примерно такие же характерные зависимости. Как видно из графиков, обожжённые образцы на основе АПГиА, обладают низким водопоглощением. Влияние степени измельчения и температуры обжига на водопоглощение, является закономерным, учитывая основные законы физхимии силикатов [95].

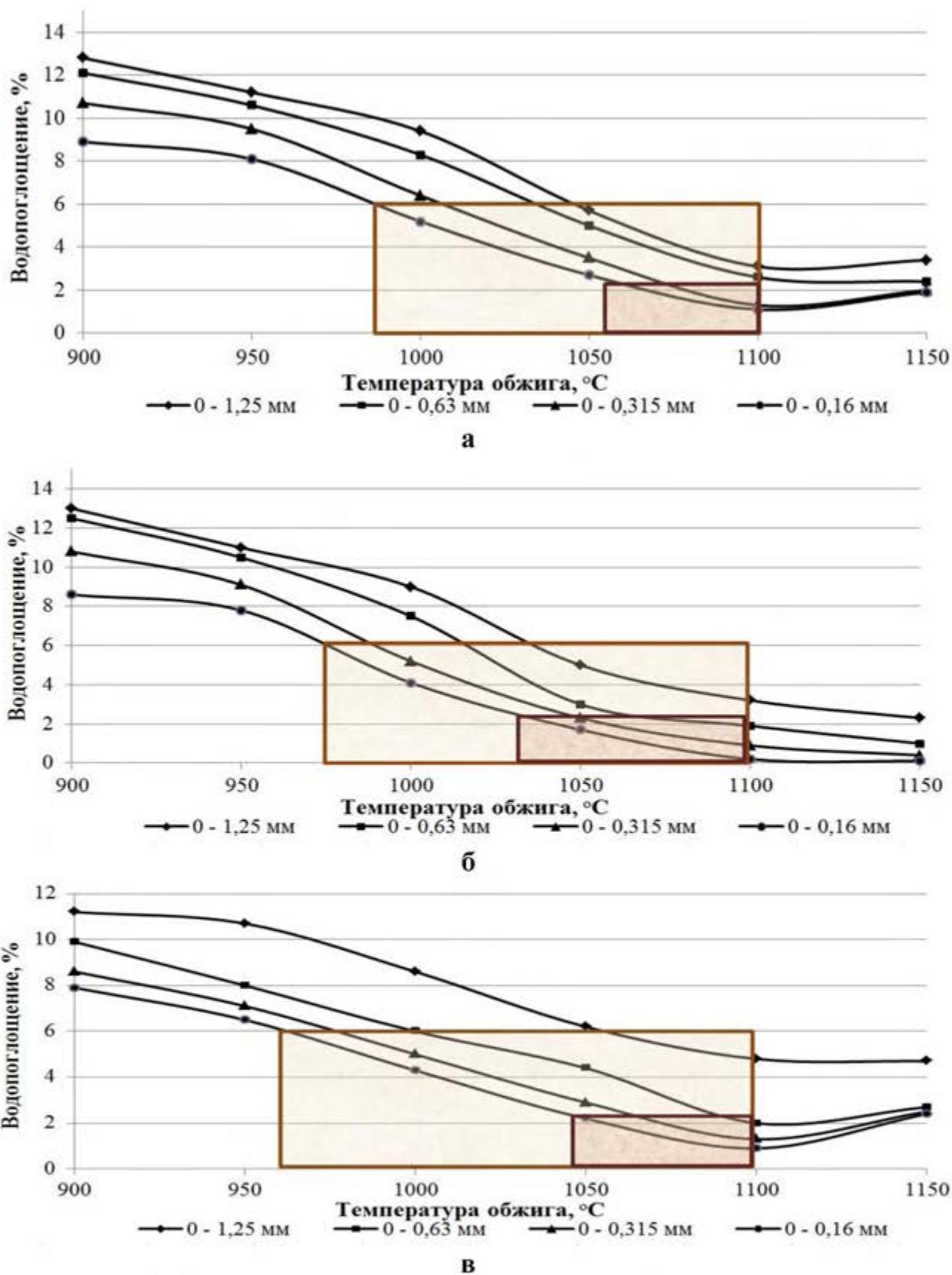


Рис. 3.32. Зависимость водопоглощения от степени измельчения и температуры обжига: а – Адербиевское; б – Жирновское; в – Замчаловское месторождение. – область стенового клинкерного кирпича. – область дорожного клинкерного кирпича.

Для Адербиевского месторождения, водопоглощение меньше 6 % достигается при степени измельчения 0-1,25 мм и температуре обжига около 1050 °С. При степени измельчении 0-0,16 мм этот показатель уже достигается при температуре обжига 1000 °С. Водопоглощение менее 2,5 % достигается при степени измельчения 0-0,16 и 0-0,315 мм и температуре обжига около 1060-1080 °С. Следует сказать, что мы говорим о верхних предельных значениях водопоглощения. Если учитывать, что лабораторные показатели в принципе не должны ориентироваться на предельные показатели, и взять условно среднее значение 4,0 % для стенового клинкера, то необходимое водопоглощение достигается при температуре обжига 1030-1080 °С. Если взять условно среднее значение 1,5 % для дорожного клинкера, то необходимое водопоглощение достигается только при температуре обжига 1100 °С и степени измельчения менее 0,315 мм. При повышении температуры обжига выше 1100 °С наблюдается пережог образцов и увеличение водопоглощения. Избежать этого возможно только за счет медленных режимов обжига в интервале температур 1050-1150 °С.

Для аргиллитоподобных глин Жирновского месторождения отмечаются примерно такие же зависимости. Водопоглощение менее 6 % достигается при температуре обжига 980-1040 °С, водопоглощение менее 2,5 % при температуре 1030-1080 °С и степени измельчения менее 0,63 мм. При степени измельчения менее 1,25 мм достичь водопоглощения менее 2,5 % можно только при медленном обжиге и температуре 1150 °С. Если же ориентироваться на 4 % для стенового клинкерного кирпича, то данный показатель достигается только при температуре 1000-1070 °С в соответствии со степенью измельчения. Если брать 1,5 % для дорожного клинкерного кирпича, то этот показатель достигается только при температуре 1100 °С и степени измельчения менее 0,315 мм.

Для Замчаловского месторождения аргиллитов достичь водопоглощения менее 6 % удается только при температурах выше 1000 °С и степени измельчения менее 0,63 мм, 2,5 % при температурах выше 1050 °С и такой же степени измельчения. Соответственно выше нужна температура для получения изделий с водо-

поглощением 4 %, а водопоглощение 1 % достигается только при температуре 1100 °С и степени измельчения менее 0,16 мм.

Анализируя полученные результаты можно говорить, что для СКК на основе АПГиА вполне можно получить изделия с водопоглощением менее 6 %. Для этого достаточно оптимизировать температуру обжига и степень измельчения для конкретных производственных условий и сырья. Для ДКК показатели водопоглощения достигаются, однако при достаточно высоких температурах и в узких интервалах. Дело в том, что при температурах выше 1100 °С резко возрастают риски вспучивания, о чём говорилось в главе 3.1.1. Кроме того, для температур с обжигом выше 1100 °С требуются печи более высокого класса и соответственно стоимости. В целом же, по показателям водопоглощения АПГиА являются весьма перспективным сырьём для получения клинкерного кирпича.

3.3.4. Средняя плотность

Средняя плотность является регламентируемым показателем только для дорожного клинкерного кирпича. Согласно ГОСТ 32311-2012 «Кирпич керамический клинкерный для мощения» (п. 5.2.1) средняя плотность полнотелого кирпича должна быть не менее 2100 кг/м³. Этот показатель соблюдается практически в 100 % случаях, если водопоглощение менее 3 % и нет признаков вспучивания. Плотность абсолютно спёкшегося материала – стекла, составляет около 2500 кг/м³, твёрдого фарфора 2300-2400 кг/м³. АПГиА в естественном состоянии является достаточно плотным материалом с плотностью более 2200 кг/м³. Плотность высушенных образцов около 2000 кг/м³. Средняя плотность черепка также зависит от температуры спекания и степени измельчения и коррелируется с водопоглощением. На рисунке 3.33 показана зависимость средней плотности черепка на основе АПГ Жирновского месторождения от температуры обжига и степени измельчения исходного сырья. Примерно такие же зависимости наблюдаются и для других видов АПГиА. Исключение составляют случаи, когда наблюдается вспучивание образцов и средняя плотность снижается. Процесса вспучивания можно

избежать при медленном наборе температуре. Этот процесс индивидуален для каждого конкретного вида сырья. Однако, замедление процесса обжига не желательно для технологии. Более предпочтительным является снижение температуры обжига с помощью различных технологических приёмов и введения добавочных материалов. Температуру обжига до 1050-1100 °С можно достигать в обычных печах (туннельных, камерных, кольцевых) для обжига стеновой керамики без их модернизации.

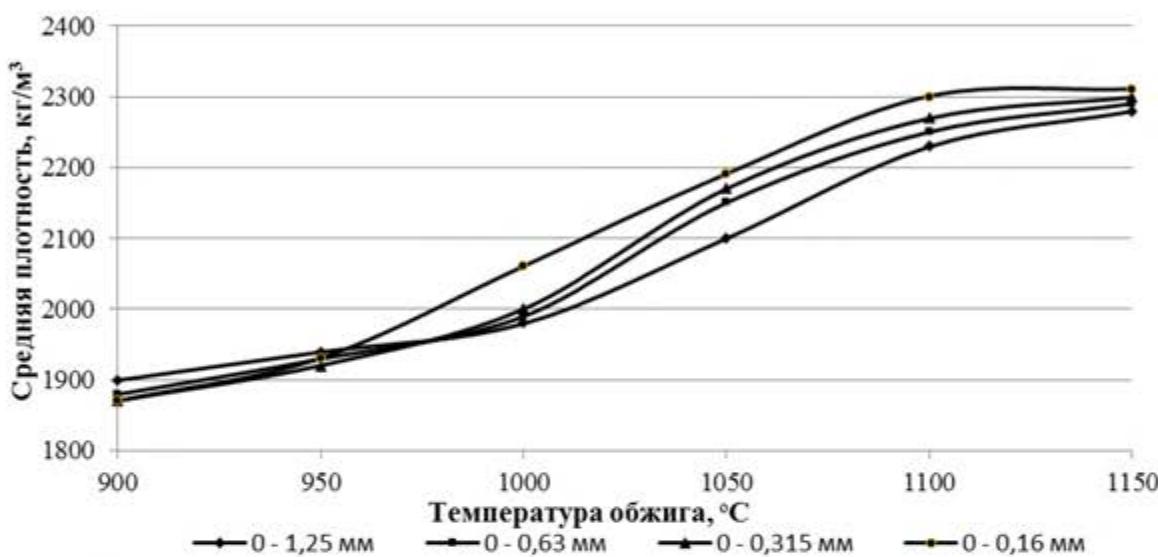


Рис. 3.33. Зависимость средней плотности образцов на основе аргиллитоподобных глин Жирновского месторождения от степени измельчения и температуры обжига

3.3.5. Огневая усадка

Огневая усадка не является регламентируемым показателем. Её определение необходимо для технологических расчётов, определения размеров свежеотформованных изделий, расчёта садки изделий и т.д. Зависит она от вещественного состава исходного сырья или сырьевой массы, дисперсности частиц, плотности необожжённых изделий, температуры и продолжительности обжига. Бывает и отрицательная огневая усадка, обусловленная фазовыми и минералогическими преобразованиями при обжиге и вспучиванием образцов [2,30,35,36,40,41,95]. Для АПГиА наблюдается прямая зависимость, чем выше температура обжига и степень измельчения (дисперсность частиц), тем больше огневая усадка. На рисунке

3.34 показана зависимость огневой усадки образцов на основе аргиллитоподобной глины Жирновского месторождения от температуры обжига и степени измельчения исходного сырья. Такие же зависимости наблюдаются и для других видов АПГиА. Исключение составляют случаи, когда при температурах обжига выше 1100 °С наблюдается вспучивание образцов и огневая усадка начинает снижаться. Огневая усадка четко коррелируется со средней плотностью и водопоглощением – больше огневая усадка большая плотность и меньшее водопоглощение.

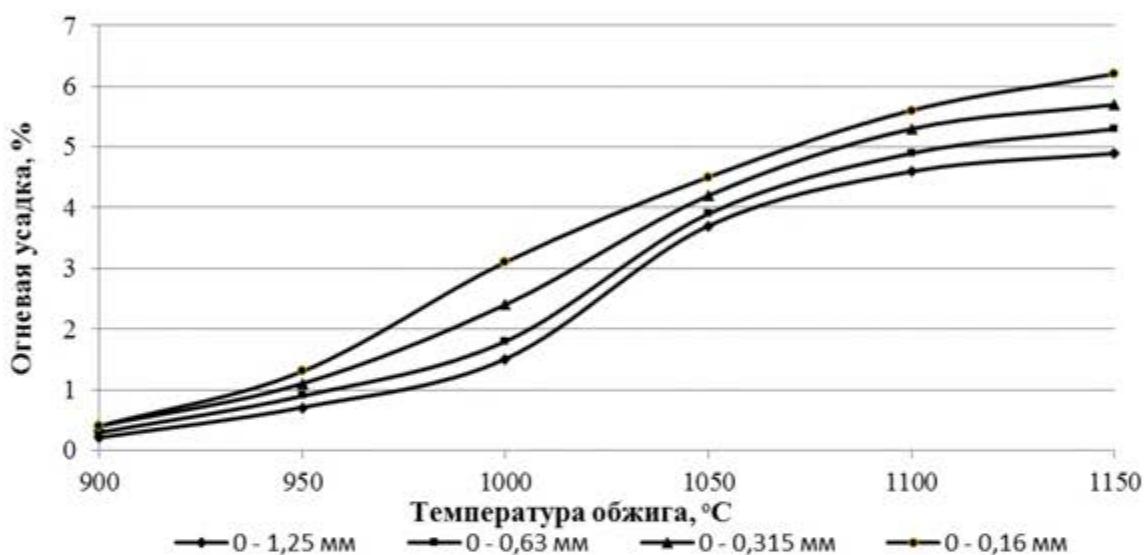


Рис. 3.34. Зависимость огневой усадки образцов на основе АПГ Жирновского месторождения от степени измельчения и температуры обжига

В целом же, для АПГиА характерны небольшие значения огневой усадки. Это, на наш взгляд, обусловлено изначально высокой плотностью АПГиА и является положительным моментом, т.к. позволяет делать более высокую садку изделий при обжиге. Достичь снижения огневой усадки, при сохранении необходимой степени спекания, возможно при более высокой степени уплотнения исходного материала. Добиться этого возможно при формировании изделий способом «жесткой» экструзии и компрессионном формировании. Для наших условий более предпочтительным является способ компрессионного формования, о чём говорилось в главе 1.4. Повышение изначальной плотности изделий также должно привести к повышению прочности изделий и снижению водопоглощения при той же температуре обжига. И если для стенового клинкерного кирпича это не имеет принци-

пиального значения, и формовка изделий может производиться только экструзионным способом, то для дорожного клинкерного кирпича это может иметь важное значение. Способ компрессионного формования кроме этого позволяет производить более разнообразную форму изделий по аналогии с бетонной плиткой.

3.4. Анализ взаимосвязи влияния технологических факторов на свойства изделий при пластическом способе формования

Учитывая достаточно большой объём экспериментальных исследований и большие трудозатраты, связанные с определением свойств изделий при конкретных значениях технологических факторов, закономерным является применение методов математического планирования экспериментов. При этом в наших условиях наиболее приемлемым является применение статистических методов планирования эксперимента, где матописание представляется в виде полинома, где Y – функция отклика, а X_1, X_2, \dots – технологические факторы процесса. План эксперимента определяет расположение конкретных экспериментальных точек в k -мерном факторном пространстве. План задаётся в виде матрицы планирования, где строка определяет условия опыта, а столбец – значения выходных параметров (глава 2.4). В нашем случае основными являются – предел прочности при сжатии и изгибе, а также водопоглощение. Кроме этого, определяется плотность изделий, воздушная и огневая усадка, пористость, прочность сырцовых изделий и т.д. В принципе, матрицы планирования могут различными, но целью является получение наиболее достоверных результатов с построением зависимостей между многомерными переменными, в нашем случае это температура и степень измельчения сырья и подбор модели с оценкой её адекватности [168-170]. В практическом плане, это цель – знать при каких технологических параметрах мы получим изделия с теми или иными свойствами и наоборот.

Нами, на основании полученных результатов, для различных видов АПГиА и различных свойств материала, было выполнено моделирование поверхностей (графики получены с помощью квадратичного сглаживания), построены модели

линий уровня, которые представляют собой проекции трехмерных поверхностей на двумерную плоскость. Также получены уравнения, описывающие эти поверхности – в нашем случае с достоверностью более 98 %. Для примера, ниже представлены уравнения для аргиллитоподобных глин Жирновского месторождения и аргиллитов Замчаловского месторождения.

Жирновское месторождение:

$$R_{\text{жж}} = 7910 + 118,3X - 24,2Y - 332,6X^2 + 0,611XY + 0,0241Y^2 - 167,5X^3 + 0,7552X^2Y - 0,001086XY^2 - 7,667 \cdot 10^{-6}Y^3;$$

$$R_{\text{изглб}} = 4348 + 52,33X - 13,31Y + 94,26X^2 - 0,1946XY + 0,0135Y^2 - 34,54X^3 - 0,01727X^2Y + 8,164 \cdot 10^{-5}XY^2 - 4,5 \cdot 10^{-6}Y^3;$$

$$W = - 2252 + 3,565X + 6,918Y - 43,14X^2 + 0,06769XY - 0,007014Y^2 + 3,473X^3 + 0,0327X^2Y - 5,9 \cdot XY^2 + 2,35 \cdot 10^{-6}Y^3.$$

Замчаловское месторождение:

$$R_{\text{жж}} = - 9608 - 487,7X + 29,1Y - 316,6X^2 + 1,587XY - 0,02956Y^2 - 84,33X^3 + 0,5447X^2Y - 0,0013XY^2 + 1,017 \cdot 10^{-5}Y^3;$$

$$R_{\text{изглб}} = - 571,5 + 392,9X + 1,25Y - 41,32X^2 - 0,7316XY - 0,0008162Y^2 + 19,89X^3 + 0,0118X^2Y + 0,0003308XY^2 + 1,667 \cdot 10^{-7}Y^3;$$

$$W = - 704,6 - 42,64X + 2,224Y - 13,05X^2 + 0,1089XY - 0,002283Y^2 + 1,296X^3 + 0,0104X^2Y - 6,09 \cdot 10^{-5}XY^2 + 7,667 \cdot 10^{-7}Y^3.$$

Как видно, уравнения, описывающие эти поверхности по различным свойствам достаточно сложные и их можно вывести достаточно много с условиями различной достоверности и детальности. Поверхности, представленные на рисунках 3.35 и 3.36, представляют собой многомерные изогнутые плоскости, которые практически вначале из одной точки расширяются, достигая максимальной ширины, а потом сходятся опять же в одну точку. На практике и в физическом смысле это объясняется так. При самом грубом измельчении (в нашем случае фракция 0–1,25 мм) и минимальной температуре обжига (в нашем случае 900 °С) изделия имеют минимальную прочность и максимальное водопоглощение. Затем поле для варьирования данных технологических факторов увеличивается, достигая своего

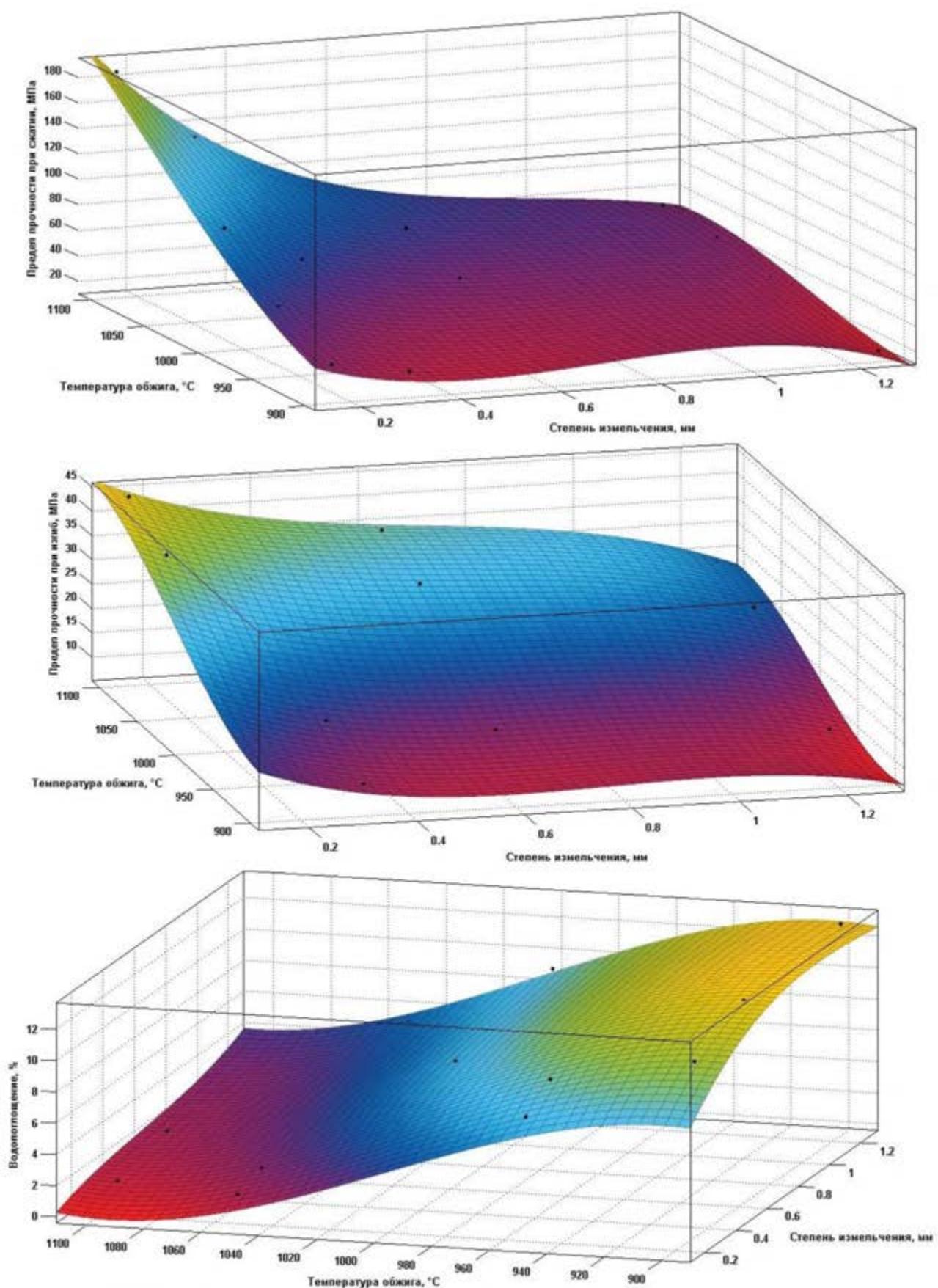


Рис. 3.35. Моделированные поверхности (графики получены квадратичным сглаживанием), влияния температуры обжига и степени измельчения на предел прочности при сжатии и изгибе, водопоглощение (Жирновское месторождение)

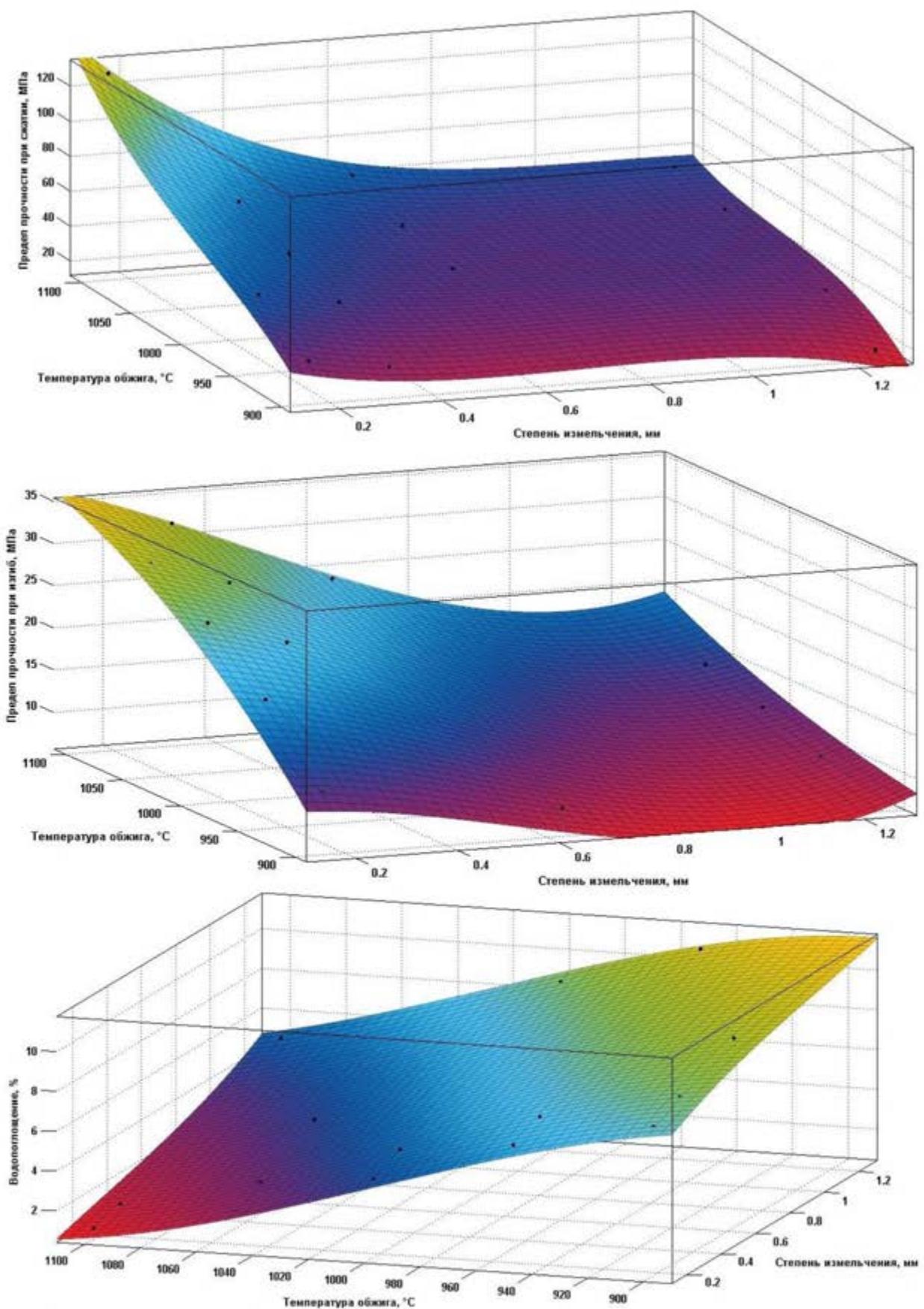


Рис. 3.36. Моделированные поверхности (графики получены квадратичным сглаживанием), влияния температуры обжига и степени измельчения на предел прочности при сжатии и изгибе, водопоглощение (Замчаловское месторождение)

максимума в диагональном разрезе по линии максимальной температуры и наиболее грубого измельчения с увеличением прочности и снижением водопоглощения. После чего поле для варьирования сужается до точки при самом тонком измельчении (в нашем случае фракция 0-0,16 мм) и максимальной температуре обжига (в нашем случае 1100 °C), где изделия имеют максимальную прочность и минимальное водопоглощение при условии отсутствия дефектов на изделиях.

Подводя итоги по данному разделу можно констатировать, что АПГиА являются сырьём достаточно технологичным. При изменении технологических параметров в принятых нами границах прочность образцов изменяется в 2-4 раза, водопоглощение в 7-12 раз. Технолог сможет достаточно легко и предсказуемо управлять технологическим процессом для получения изделий с заданными свойствами с учётом возможностей оборудования и экономических факторов. Полученные результаты, также позволяют говорить, что АПГиА является весьма перспективным сырьём для массового производства клинкерного кирпича.

3.5. Выводы по главе 3

1. Аргиллитоподобные глины и аргиллиты обладают химическим составом, особенностью которого является повышенное содержание Al_2O_3 – от 17 до 23 %, K_2O – от 2,5 до 4,3 % и оксидов железа – от 4 до 7 %. Практически всегда в них содержится углефицированная органика – 1-2 %.

2. Аргиллитоподобные глины и аргиллиты обладают минералогическим составом, особенностью которого является наличие гидрослюд двух видов: изометричной, являющейся аллотигенной составляющей, и удлиненно-пластиинчатой являющейся, продуктом катагенетического процесса преобразования монтмориллонита. Присутствуют также всегда каолинит, хлорит, глауконит, кварц, плагиоклазы, и редко, в небольшом количестве монтмориллонит.

3. Наши исследования позволили разделить АПГиА с учётом их дообжиговых свойств на три группы по степени литификации: слаболитифицированные, среднелитифицированные и сильнолитифицированные

4. На основании большого объёма научно-экспериментальных исследований, нами предлагается условная классификация камнеподобного глинистого сырья по степени размокаемости, которая отсутствует в нормативных и литературных источниках. Выделено 4 группы пород: медленоразмокающие, среднеразмокающие, трудноразмокающие и неразмокающие.

5. Определение грансостава АПГиА методами лазерной дифракции и седиментационным пипеточным методом показали, что первый метод является более объективным и данное сырьё является практически грубодисперсным. Также для АПГиА необходима разработка своей методики определения грансостава.

6. АПГиА являются сырьём малочувствительным и в меньшей степени среднечувствительным к сушке, обладают низкой формовочной влажностью, небольшой воздушной усадкой, имеют невысокую пластичность и связывающую способность. Данные свойства в той или иной степени изменяются от степени измельчения исходного сырья и являются вполне благоприятными для технологии керамики. Формовку изделий можно проводить любым из существующих промышленных способов.

7. Прочность обожжённых образцов на основе АПГиА достаточно высока ($R_{сж}$ 60-180 МПа, $R_{изг}$ 20-40 МПа) и вполне достаточна как для стенового, так для дорожного клинкерного кирпича. Высокая прочность на изгиб обусловлена на наш взгляд наличием удлинённо-пластинчатых гидрослюд и слюдистых минералов в составе АПГиА.

8. Показатели по водопоглощению для СКК (менее 6 %) достигаются в зависимости от степени измельчения при температурах обжига 980-1060 °С, для ДКК (менее 2,5 %) 1050-1100 °С. Для гарантированных результатов (водопоглощение менее 1,0-1,5 %) температура обжига должна быть 1110 °С и замедленный режим обжига.

9. Средняя плотность спёкшегося (водопоглощение < 2,5 %) полнотелого клинкерного кирпича на основе АПГиА достаточно высокая и превышает нормируемое значение 2100 кг/м³. Это обусловлено плотной структурой АПГиА. Этим же обусловлена и относительно небольшая огневая усадка. Основным технологическим фактором для этих показателей является температура обжига.

10. На физико-механические свойства обожжённых изделий при пластическом способе формования основное влияние оказывают 2 фактора: степень измельчения исходного сырья и температура обжига. Эти факторы взаимозависимы – для получения заданной прочности или водопоглощения можно снизить температуру обжига и более тонко измельчить сырьё и наоборот.

11. Полученные результаты позволяют сделать заключение – очень желательным является снижение температуры обжига до 1050 °С и использование фракционного состава сырья 0-0,63 мм для дорожного клинкерного кирпича для достижения в лабораторных условиях водопоглощения 1,5 %. Снижения температуры обжига, на наш взгляд, можно добиться путём ввода в небольших количествах сильных плавней и минерализаторов с экономическим обоснованием полученных результатов.

12. Учитывая свойства АПГиА и полученные результаты, мы считаем целесообразным провести исследования по получению клинкерного кирпича методом компрессионного формования, являющегося более экономичным. Литературные источники и наши предварительные исследования, позволяют ожидать повышения прочности изделий и снижения водопоглощения при одинаковой температуре обжига, в сравнении с экструзионным и «мягким» способах, при оптимальных режимах прессования.

4. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЛИНКЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ФОРМОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПЛАВНЕЙ

4.1. Влияние добавок плавней и минерализаторов на свойства изделий

В технологии керамики существуют много добавочных материалов, в том числе плавней (флюсующих добавок), увеличивающих степень спекания и снижающих температуру обжига. Многие из них работают как комбинированные, т.е. влияют и на дообжиговые и обжиговые свойства. Цель их ввода в нашем случае – снижение водопоглощения и увеличение прочности при температурах обжига до 1050 °С. Это, как уже говорилось, в первую очередь является актуальным для получения дорожного клинкерного кирпича.

Нами при выборе добавок учитывались многие факторы: планируемое количество добавки, её влияние на свойства изделий, технологические особенности, класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности», нерастворимость в воде, влияние на себестоимость изделий и т.д. С экономической точки зрения исходили из того, что, если брать СКК с себестоимостью до 8-10 рублей и стандартный ДКК размером 200 x 100 x 62 мм с себестоимостью 10-12 руб., стоимость ввода добавки не должна превышать 2-3 рубля или 20-25 %. Если продажная стоимость ДКК будет превышать 20 рублей, то при массовом производстве и в долгосрочной перспективе он не сможет составить серьёзную конкуренцию бетонной тротуарной плитке. На основании этого и результатов литературного обзора по данной теме, нами для исследований были выбраны следующие добавки, являющиеся интенсификаторами спекания – молотый доломит, апатитовый концентрат, колеманит (борат кальция) и стеклопорошок, полученный из боя оконного стекла. Первые три добавки приобретались у специализированных производителей, о чем сказано в главе 2.2, стеклопорошок готовили сами. Полученные результаты показаны для каждой добавки в отдельности, т.к. по некоторым добавкам полученные неоднозначные результаты.

4.1.1. Влияние доломита

Доломит – одноимённая порода и минерал из класса карбонатов с химическим составом $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ($\text{CaO} - 30,4\%$, $\text{MgO} - 21,7\%$, $\text{CO}_2 - 47,9\%$). Содержание CaO и MgO часто колеблются в небольших пределах. Разрабатываются несколько месторождений на Северном Кавказе. При обжиге доломит разлагается при температуре 600-800 °C и оксиды кальция и магния взаимодействуя с алюмосиликатами образуют легкоплавкие эвтектики. Считается, что доломит является более сильным плавнем в сравнении с известняком (кальцитом) и активно он начинает «работать» после 1000 °C [2,40,70]. Его можно назвать плавнем 2-го рода, т.к. сам он не плавиться. Кроме того, доломит способствует осветлению черепка, что было одним из факторов его применения. Для экспериментов мы использовали порошок доломита Боснийского месторождения производства ОАО «Кавдоломит», – ТУ-5716-001-00285132-2011 «Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей»). Его стоимость непосредственно на предприятии – 800 рублей за тонну, а с домолом (фракция < 0,1 мм), доставкой, к примеру, в Ростов-на-Дону, 1500 рублей за тонну.

Эксперименты с доломитом проводились для различных видов АПГиА при различной степени их измельчения с вводом доломита до 25 %. На рисунках 4.1-4.3, показаны зависимости влияния доломита на прочность и водопоглощение образцов для АПГ Жирновского месторождения при степени измельчения менее 0,63 мм. Примерно такие же закономерности наблюдаются для других видов АПГиА при их различной степени измельчения. Полученные результаты не оправдали наших ожиданий. Ввод доломита не приводит к снижению водопоглощения и повышению прочности. Наоборот, повышение содержания доломита приводит к увеличению водопоглощения практически в прямой зависимости, и в любом случае водопоглощение с доломитом выше, чем без него. Эта тенденция сохраняется и при вводе доломита до 25 %. При содержании доломита до 10 % и температурах обжига 1050-1100 °C прочность незначительно увеличивается – на 5-10 %, а затем более существенно снижается. Такое увеличение прочности не

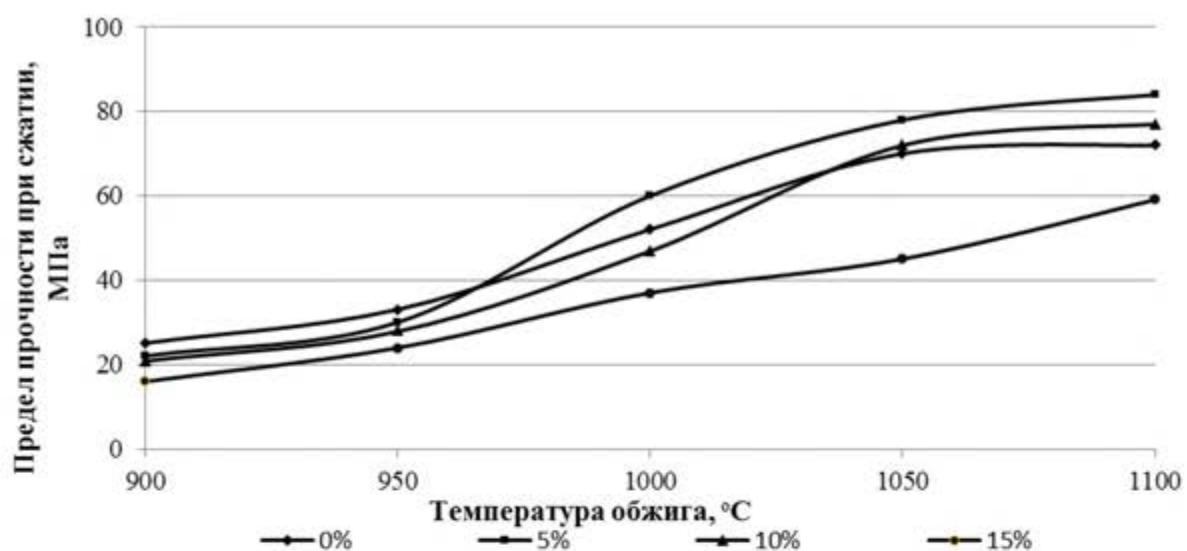


Рис. 4.1. Зависимость предела прочности при сжатии образцов от содержания доломита и температуры обжига

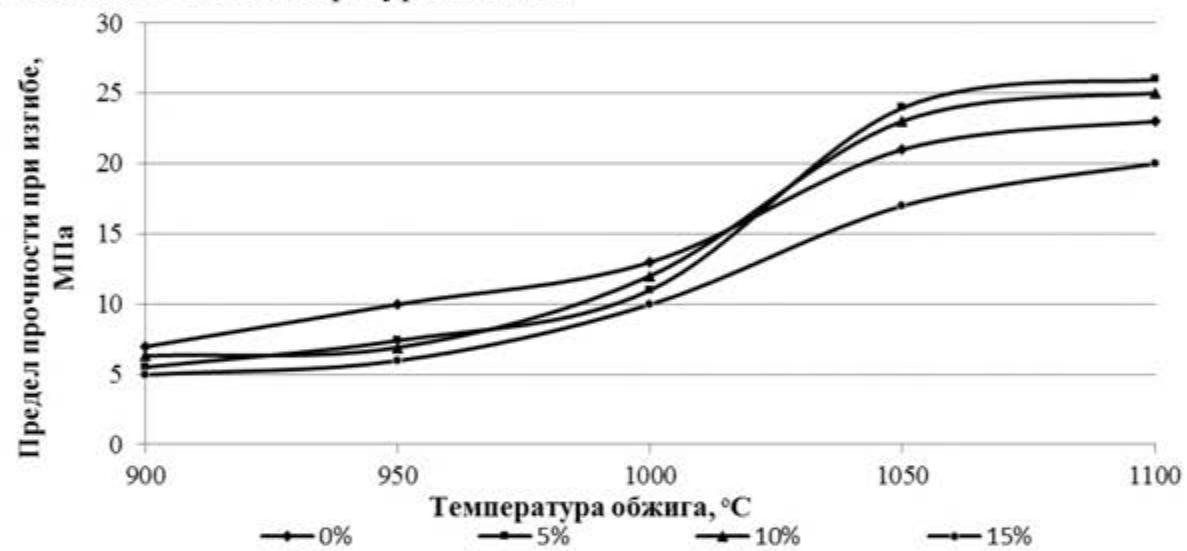


Рис. 4.2. Зависимость предела прочности при изгибе образцов от содержания доломита и температуры обжига

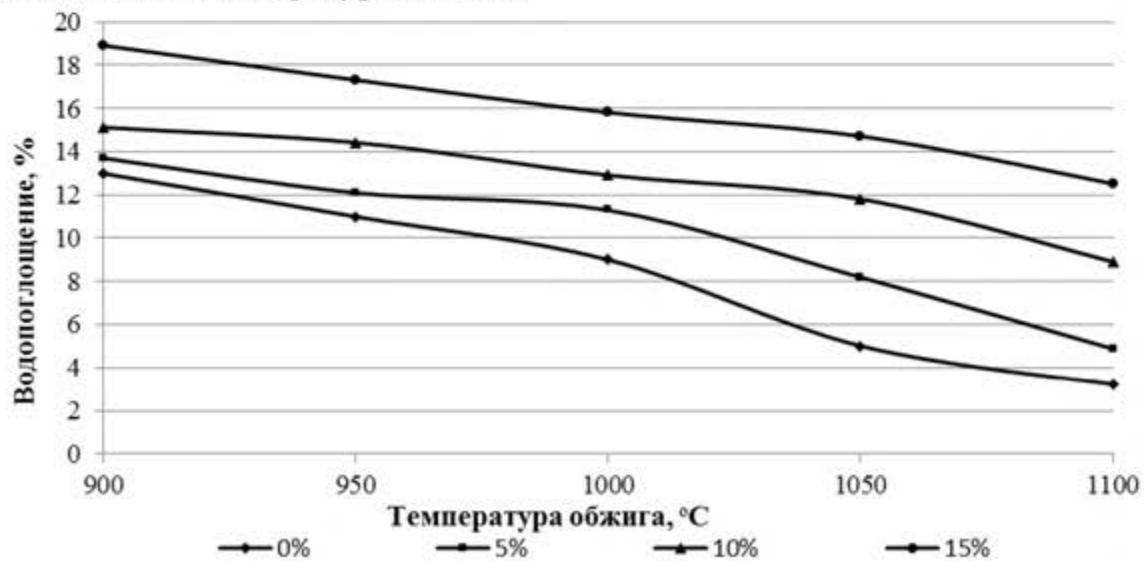


Рис. 4.3. Зависимость водопоглощения образцов от содержания доломита и температуры обжига

имеет значения для клинкерного кирпича, т.к. прочность и так достаточно высока. При увеличении содержания доломита закономерно происходит и снижение средней плотности образцов. Однако доломит приводит к осветлению черепка, что может представлять интерес для высокопрочного лицевого кирпича (рис. 4.4).



Рис. 4.4. Фотографии обожжённых образцов при температуре 1050 (а) и 1100 °С с содержанием доломита 0, 5 и 10 %

Причинами того, что ввод доломита не приводит к увеличению степени спекания и соответственно снижению водопоглощения при температурах обжига выше 1000 °С, на наш взгляд, является достаточно грубодисперсный состав измельчённого сырья, его условно неравномерное микрораспределение, повышенное содержание глинозёма в АПГиА. Увеличение прочности при содержании доломита до 10 % можно объяснить химико-минералогическими преобразованиями при обжиге, о чём будет сказано далее. Однако этот вопрос требует более детальных исследований.

4.1.2. Влияние апатитового концентрата

Апатит – фосфат кальция с химической формулой $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$. В технологии цемента и керамики с высокой степенью спекания его применяют в качестве минерализатора или флюсующей добавки. Минерализаторы – это вещества, которые вводятся в сырьевую смесь в небольшом количестве (от долей % до 3-4 %) и которые активно участвуют в спекании. В качестве минерализаторов в

определенных видах керамики и производстве цемента часто используют фтористые и кремнефтористые соединения: плавиковый шпат (флюорит) – CaF_2 , кремнефтористый натрий – Na_2SiF_2 , апатит – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$, соединения бария, цинка, лития, бора и др. Нами по технико-экономическим соображениям для экспериментов выбран апатит в виде тонкоизмельчённого (менее 0,1 мм) апатитового концентраты с содержанием полезного вещества около 80 % и примесью нефелина (алюмосиликат калия и натрия – $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$) производства ЗАО «Северо-западная фосфорная компания» (ТУ 2111-001-64700723-2014 «Концентрат апатитовый»). Апатит, также, как и доломит является плавнем 2-го рода. Температура его плавления 1500-1600 °С. Стоимость апатитового концентраты с учётом доставки до Ростова-на-Дону составляет 5000-6000 рублей за тонну.

Эксперименты с апатитовым концентратом фракционного состава 0-0,1 мм проводились для различных видов АПГиА при различной степени их измельчения с вводом апатита до 5-7 %. На рисунках 4.5-4.7, показаны зависимости влияния апатита на прочность и водопоглощение образцов для аргиллитоподобной глины Жирновского месторождения при степени измельчения менее 0,63 мм и температурах обжига 1000, 1050 и 1100 °С. Примерно такие же закономерности наблюдаются для других видов АПГиА и для других фракционных составов.

Как видно, заметное влияние на спекание апатитовый концентрат начинает оказывать только после температур обжига выше 1050 °С и при его содержании более 3 %. Его действие как плавня в большей степени проявляется при более тонком измельчении сырья, однако общая «температурная» тенденция сохраняется. Эти результаты нельзя считать удовлетворительными, т.к. задачей является гарантированное получение клинкерного дорожного кирпича при температурах обжига до 1050 °С и степени измельчения сырья до фракции 0-0,63 мм и менее. Причинами того, что ввод апатит существенно не приводит к увеличению степени спекания и соответственно снижению водопоглощения при температурах обжига ниже 1050 °С, на наш взгляд, являются его особенности как плавня, а также те же причины, что и для доломита. Однако этот вопрос требует более детальных исследований.

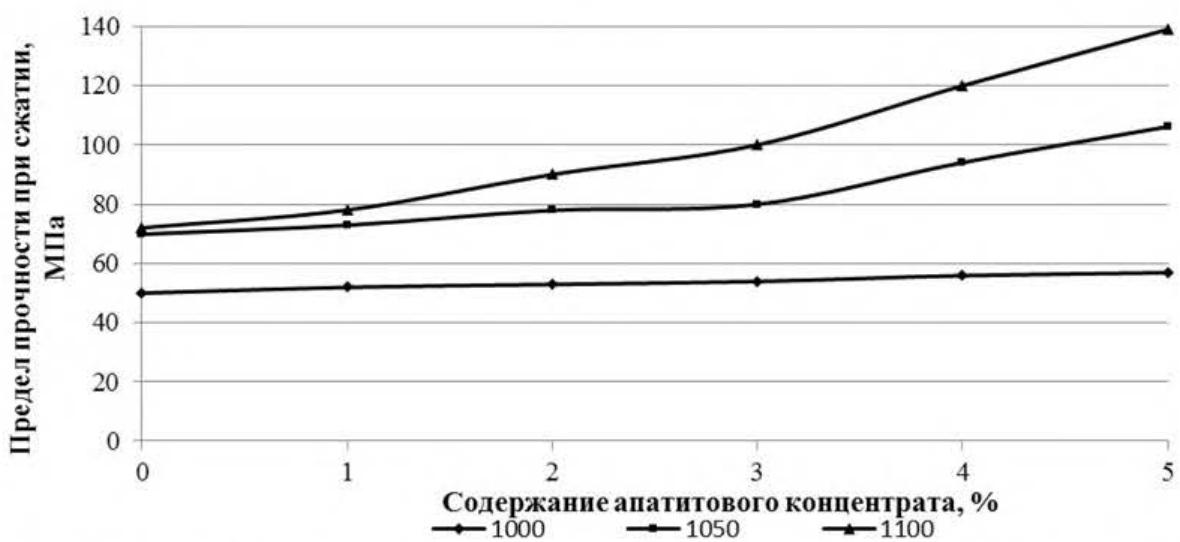


Рис. 4.5. Зависимость предела прочности при сжатии образцов от содержания апатитового концентрата и температуры обжига

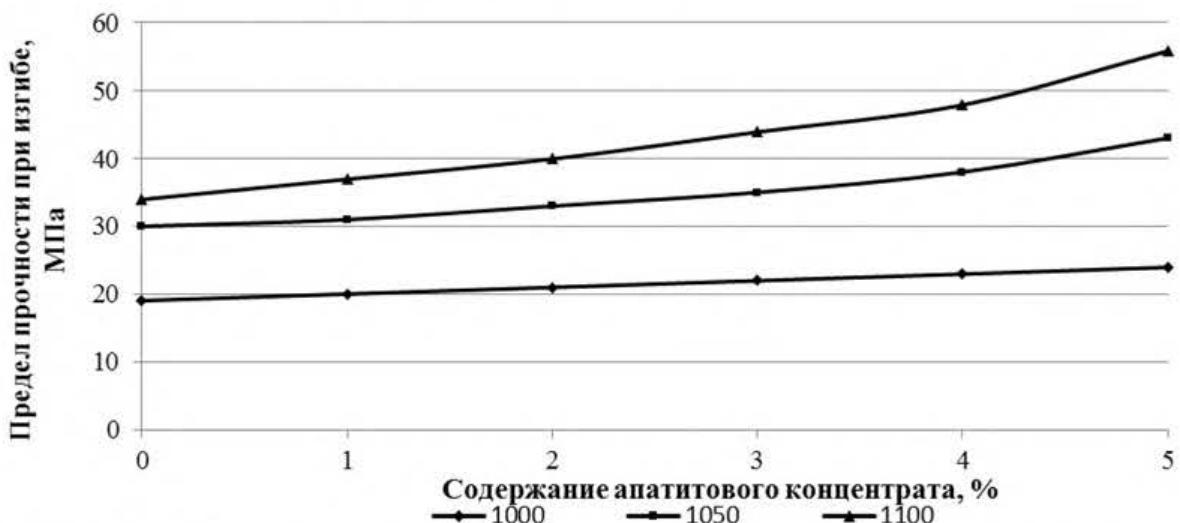


Рис. 4.6. Зависимость предела прочности при изгибе образцов от содержания апатитового концентрата и температуры обжига

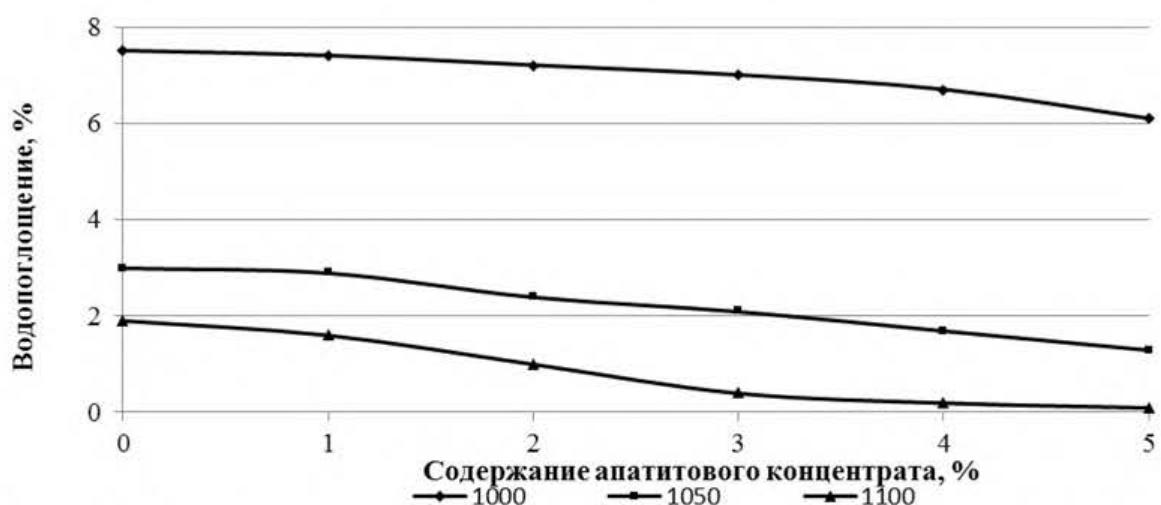


Рис. 4.7. Зависимость водопоглощения образцов от содержания апатитового концентрата и температуры обжига

4.1.3. Влияние колеманита

Колеманит – гидроборат кальция с химической формулой $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Минерал очень легкоплавкий – температура плавления около 900°C за счёт высокого содержания оксида бора, являющегося одним из самых сильных плавней. В керамике в основном используется при получении глазурей и керамических флюсов. Молотый колеманит производится в России, а также поставляется из Турции. Стоимость колеманита около 20 тыс. рублей за тонну.

Эксперименты с колеманитом проводились для различных видов АПГиА при различной степени их измельчения с вводом колеманита до 4 %. На рисунках 4.8-4.10, показаны зависимости влияния колеманита и температуры обжига на водопоглощение образцов для АПГиА Адербиевского, Жирновского и Замчаловского месторождений при степени измельчения менее 0,63 мм. Примерно такие же закономерности наблюдаются для других видов АПГиА при их различной степени измельчения. Как видно, ввод колеманита оказывает сильное влияние на спекание образцов на основе АПГиА. Причём это не зависит от их разновидности. Кривые зависимости водопоглощения от содержания колеманита и температуры обжига у всех примерно похожи. Уже при 1-2 % содержания колеманита и температуре обжига 1000°C достигается водопоглощение менее 6 %, а при 1050°C для большинства видов АПГиА водопоглощение менее 1 %. При 3-4 % содержания колеманита такое водопоглощение достигается уже при 1000°C . В целом же, можно говорить, что при степени измельчения сырья до фракции 0-0,63 мм, содержании колеманита 1-2 % и температуре обжига 1050°C в большинстве случаев можно получить изделия с гарантированным водопоглощением менее 1,5-2,0 %. Ввод колеманита также увеличивает прочность образцов обожжённых при одинаковых температурах. Однако в целом же, прочность образцов с колеманитом обычно не существенно превышает прочность образцов без него обожжённых при тех же температурах обжига, но максимальной степени измельчения (в нашем случае 0-0,16 мм). Достигаемая прочность вполне достаточна для клинкерного кирпича. Если брать гарантированную прочность на изгиб более 20 МПа, то в

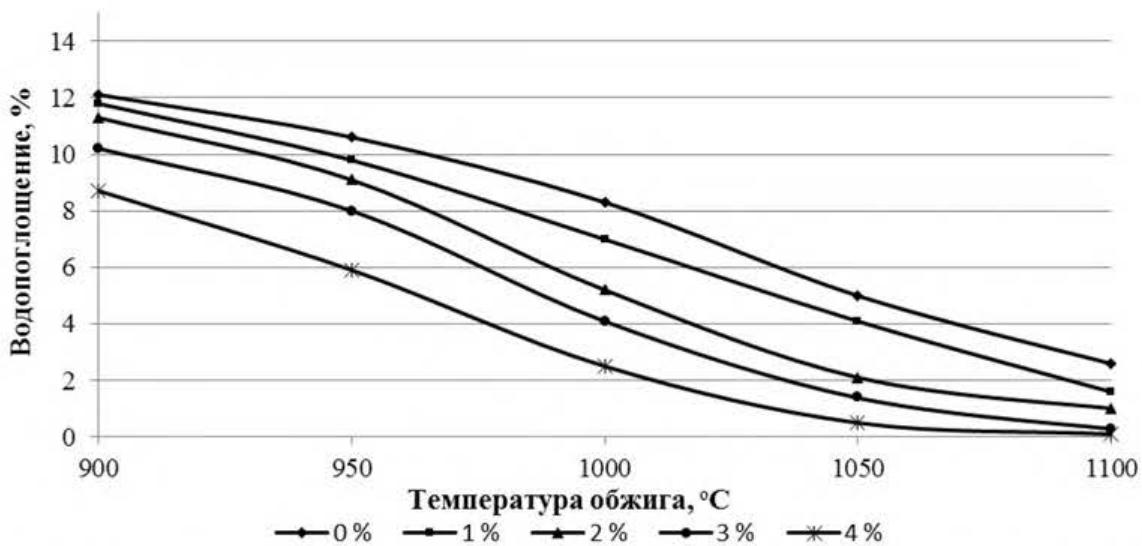


Рис. 4.8. Зависимость водопоглощения образцов от содержания колеманита и температуры обжига для Адербиевского месторождения

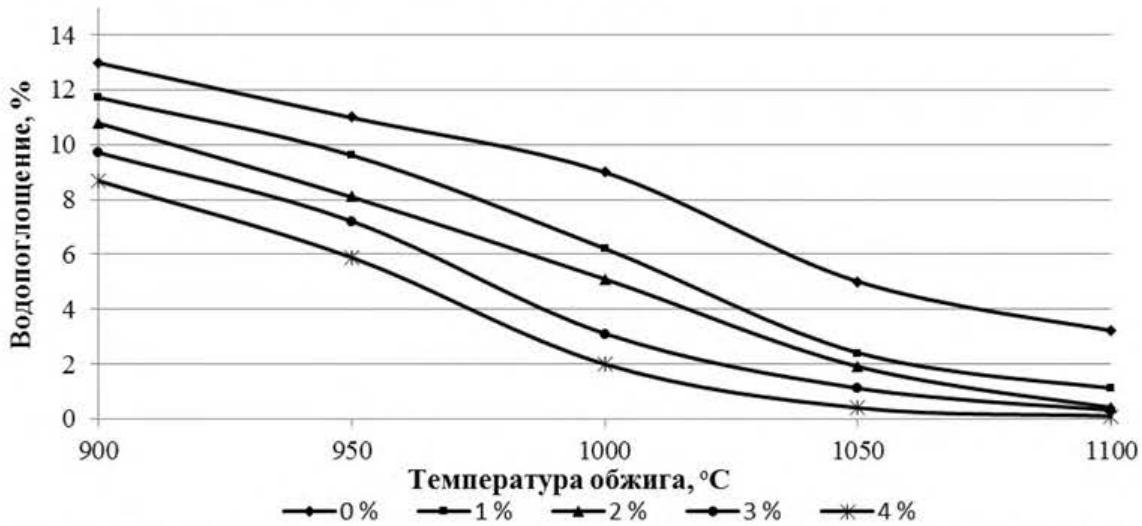


Рис. 4.9. Зависимость водопоглощения образцов от содержания колеманита и температуры обжига для Жирновского месторождения

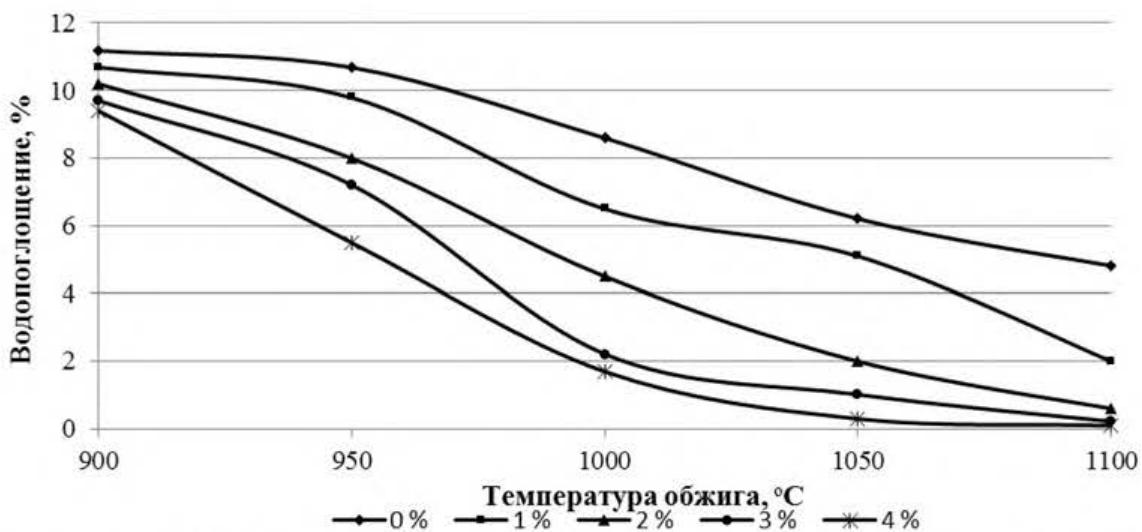


Рис. 4.10. Зависимость водопоглощения образцов от содержания колемани-та и температуры обжига для Замчаловского месторождения

большинстве случаев она достигается при температурах обжига 1000-1050 °С и содержании колеманита 1-2 %. На рисунке 4.11, для примера приведены зависимости влияния колеманита и температуры обжига на предел прочности при изгибе образцов на основе аргиллитоподобных глин Жирновского месторождения для фракционного состава 0-0,63 мм.

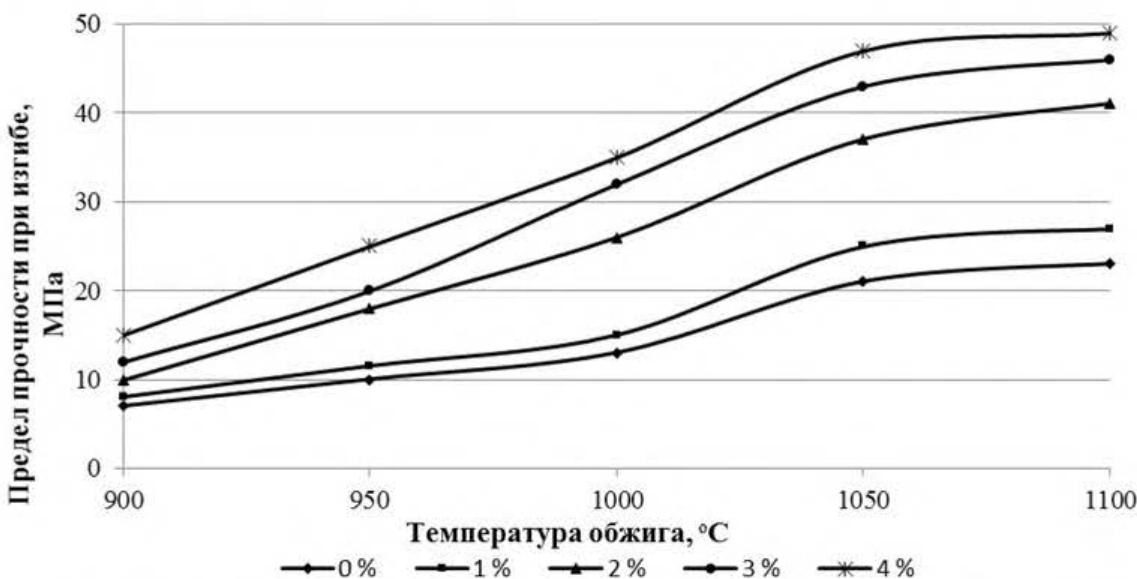


Рис. 4.11. Зависимость предела прочности при изгибе образцов от содержания колеманита и температуры обжига для Жирновского месторождения

Если посмотреть в целом, то имеем классическую для керамики тройную взаимосвязанную систему: дисперсный состав керамической массы – температура обжига – количество флюсующей добавки (плавня). От соотношения этих факторов зависят свойства изделий. Оптимальные соотношения этих факторов должны определяться в каждом конкретном случае.

Благоприятное влияние колеманита на спекание керамических масс на основе АПГиА можно объяснить следующим. В процессе обжига при температуре 345-450 °С происходит дегидратация колеманита с образованием аморфного вещества, метабората кальция (CaB_2O_4) и борного ангидрита (B_2O_3), температура плавления которого составляет 450-470 °С. Т.е. процесс спекания фактически начинается уже при температурах дегидратации глинистых минералов. С повышением температуры обжига до 1000 °С происходит плавление метабората кальция с образованием легкоплавких эвтектик и расплава, что способствует активно-

му растворению тугоплавких компонентов системы (SiO_2 и Al_2O_3). Жидкая фаза как бы обволакивает микроскопической пленкой зёрна АПГиА, уплотняя керамический черепок. При этом снижается его водопоглощение, пористость, повышается плотность, прочность, морозостойкость [180,181]. Использование только молотого колеманита как сильной легкоплавкой боросодержащей добавки на наш взгляд не является принципиальным. Можно использовать и другие минералы бора. К примеру, датолит – водный боросиликат кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Температура плавления около 700-900 °С и он нерастворим в воде. Выпускает датолитовый концентрат, как и другие соединения бора «Горно-химическая компания Бор» (ГОСТ 16108-80 «Концентрат датолитовый. Технические условия»).

4.1.4. Влияние стеклопорошка

Для получения дорожного клинкерного кирпича при пониженных температурах может представлять бой оконного или бутылочного стекла. В настоящее время система сбора и продажи стеклянного боя налажена. Существуют многочисленные фирмы, которые занимаются приобретением и продажей данного продукта. Стоимость приема составляет от 500 до 1500 рублей за тонну, стоимость продажи от 1500 до 3000 рублей за тонну. Качество стеклобоя регламентируется ГОСТ Р 52233-204 «Тара стеклянная. Стеклобой. Общие технические условия» [182]. Бутылочное и оконное стекло является достаточно легкоплавким компонентом и имеет низкую температуру плавления. Однако само понятие «температура плавления стекла» не совсем верно, т.к. аморфные или стекломатериалы, не имеют конкретной точки плавления, а имеют интервал размягчения в определенных температурных границах с начальной и конечной температурами. Начальная точка размягчения характеризуется температурой, при которой вязкость стекла имеет значение около 10^{12} пуз. За конец размягчения принимают температуру, при которой стекло имеет вязкость $2 \cdot 10^8$ пуз. Для обычных стекол (бутылочное, оконное) размягчение начинается в интервале температур 500-600 °С, заканчивается в температурном диапазоне 700-750 °С [96,98].

Температура плавления стекла (или начала размягчения) существенно зависит от его химического состава. Снижению температуры плавления стекла и его вязкости, способствуют следующие оксиды: PbO, B₂O₃, Li₂O, Na₂O, K₂O, BaO, Fe₂O₃, MnO. Повышают температуру – Al₂O₃, SiO₂, CaO, MgO, ZrO₂, TiO₂.

В наших экспериментах мы использовали бой как оконного, так и бутылочного стекла измельчённый в шаровой мельнице до фракции менее 0,1 мм, называемый нами стеклопорошок. Стоимость такого продукта, производимого в промышленных масштабах будет составлять около 4000-5000 рублей за тонну.

Эксперименты со стеклопорошком проводились для различных видов АПГиА при различной степени их измельчения с вводом стеклопорошка до 20 %. На рисунках 4.12-4.14 показаны зависимости влияния стеклопорошка и температуры обжига на водопоглощение образцов на основе АПГиА при их степени измельчения менее 0,63 мм. Примерно такие же закономерности наблюдаются для других видов АПГиА при различной степени измельчения.

Как ождалось, ввод стеклопорошка оказывает сильное влияние на спекание образцов на основе АПГиА. Причём это не зависит от их разновидности. Кривые зависимости водопоглощения от содержания стеклопорошка и температуры обжига у всех примерно похожи. В общем плане можно говорить, что при температуре обжига 1050 °С, содержании стеклопорошка в количестве 10 % и степени измельчения исходного сырья до фракции 0-0,63 мм можно гарантировано получить дорожный КК с водопоглощением менее 1,0-2,0 %. При более тонком измельчении АПГиА водопоглощение будет ещё меньше. Ввод стеклопорошка также увеличивает прочность образцов обожжённых при одинаковых температурах. Однако в целом же, также, как и для колеманита, прочность образцов обычно не существенно превышает прочность образцов без добавки обожжённых при тех же температурах, но максимальной степени измельчения. Достигаемая прочность вполне достаточна для клинкерного кирпича. Если брать гарантированную прочность на изгиб более 20 МПа, то в большинстве случаев она уже достигается при температурах обжига 1000-1050 °С даже без стеклопорошка.

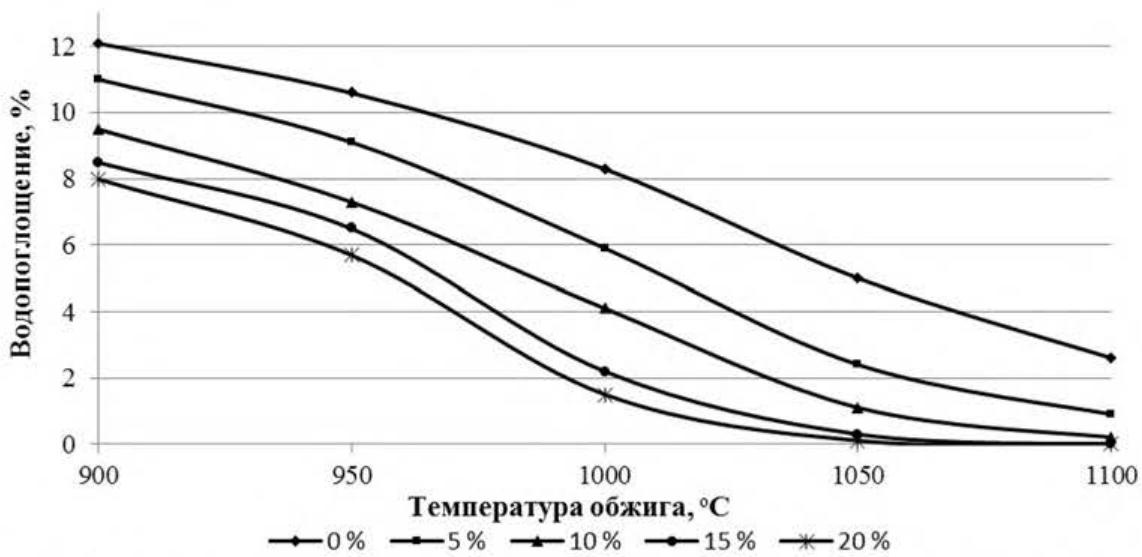


Рис. 4.12. Зависимость водопоглощения образцов от содержания стеклопорошка и температуры обжига для Адербиевского месторождения

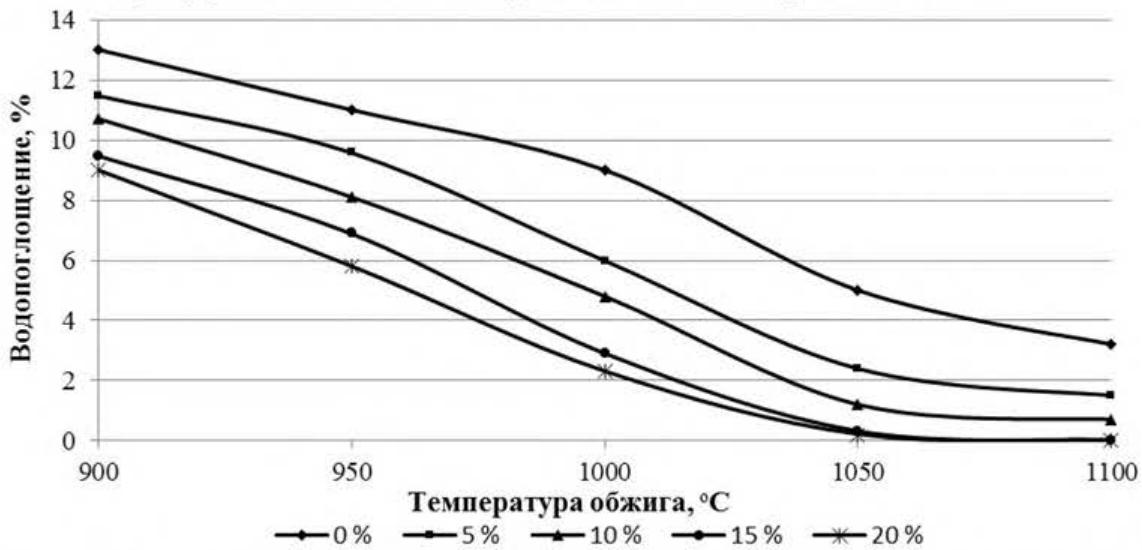


Рис. 4.13. Зависимость водопоглощения образцов от содержания стеклопорошка и температуры обжига для Жирновского месторождения

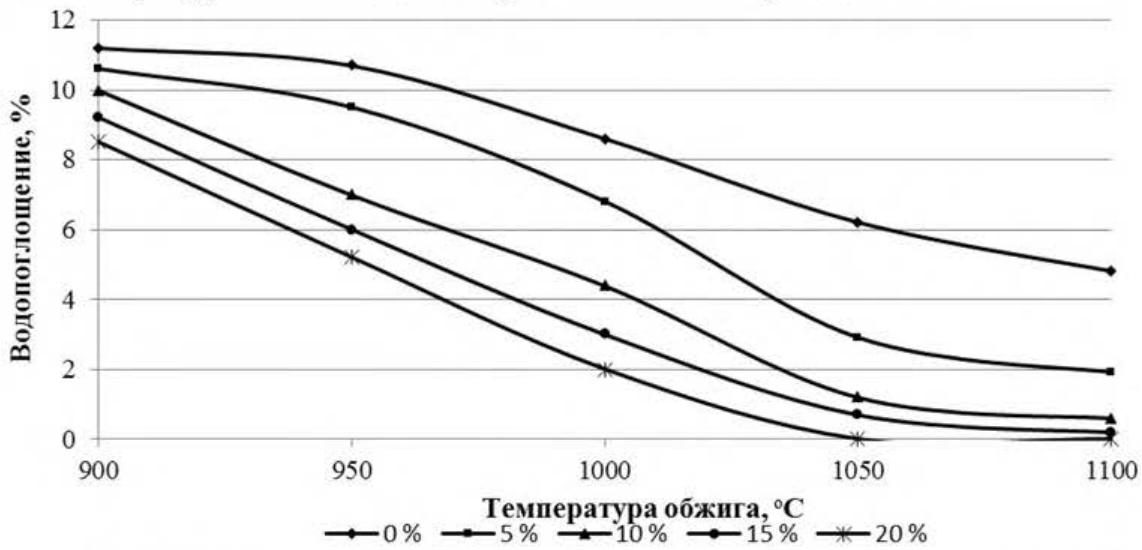


Рис. 4.14. Зависимость водопоглощения образцов от содержания стеклопорошка и температуры обжига для Замчаловского месторождения

Следует сказать, что вопрос использования именно боя стекла, на наш взгляд, не является принципиальным. Можно использовать специально сваренное более легкоплавкое стекло (эрклез, фритту), измельченную силикат-глыбу, используемую для получения жидкого стекла, природные виды вулканических стёкол – перлит, обсидиан. В конечном счёте, вопрос будет заключаться в экономической целесообразности для конкретных условий производства.

Проведённые нами поисково-оценочные исследования по вводу плавней в состав керамических масс на основе АПГиА для получения клинкерного кирпича при пониженных температурах позволили сделать следующие выводы:

- в состав керамических масс на основе АПГиА следует вводить плавни 1-го рода, т.е. те, которые сами образуют расплав при невысоких температурах. Плавни 2-го рода, которые образуют легкоплавкие эвтектики с другими компонентами керамической массы, являются при данных технологических параметрах не совсем эффективны;
- помимо количества вводимой добавки, необходимо определять оптимальную степень её измельчения, т.к. дисперсность частиц является одним из важнейших факторов спекания материала;
- необходима разработка оптимальных режимов обжига, т.к. ожидается, что при выдержке изделий при определённой температуре, за счёт образования и их роста мельчайших кристаллов (кристаллитов) различных алюмосиликатов (мульлит, шпинели и т.д.) возрастёт прочность изделий, и особенно ударная прочность, по аналогии с технологией фарфора и ситаллов.

4.2. Получение изделий способом компрессионного формования

Отличительной особенностью получения кирпича методом компрессионного формования является высокое удельное давление (10-40 МПа) при малой влажности керамических масс (пресспорошков) и формование изделий в индивидуальных прессформах. Помимо многих положительных моментов данного спо-

соба, о чём сказано в главе 1.4, применительно к клинкерному кирпичу можно отметить наиболее важные:

- способ компрессионного формования позволяет производить более разнообразную форму изделий;
- данный способ является существенно более экономичным в плане строительства предприятия и в плане его эксплуатации;
- технологическую линию можно сформировать на базе отечественного оборудования, что очень важно в современных условиях.

Следует сказать, что изначально данная технология предназначалась для малопластичного сырья и первое своё применение нашла в огнеупорной промышленности [113,114]. Она имеет большие перспективы развития в России, однако для её широкого внедрения требуется серьёзная научно-техническая проработка, связанная с разработкой методик испытания сырья, разработки технологических схем производства, подбора оборудования и т.д.

4.2.1. Особенности прессования порошков на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов

Производство изделий способом компрессионного формования широко применяется в огнеупорной, химической, металлургической и других отраслях промышленности. Большой вклад в развитие теории и технологии прессования внесли: Г.Д. Ашмарин, И.С. Кайнарский, М.Г. Лундина, Р.Я. Понильский, В.З. Абдрахимов, Д.Г. Шапиро, В.А. Кондратенко, Ф.В. Кондрашов, В.Е. Перельман, Д.Н. Полубояринов, А.К. Карклит, П.П. Баландин, А.С. Бережной, Ю.Е. Пивинский, П.Л. Ребиндер, А.Л. Крупа и другие отечественные учёные. Основными факторами, влияющими на уплотняемость порошкообразных масс при прессовании, являются зерновой состав измельчённого сырья, его влажность и давление прессования. Свойства готовых изделий компрессионного формования во многом определяются свойствами свежеотформованных изделий. Задачей при этом является получение наиболее плотного бездефектного сырца в пересчёте на твёрдую

фазу (сухое вещество). Другими словами, надо добиться наиболее плотной упаковки зёрен, т.к. площадь и количество контактов между ними во многом определяет свойства как необожжённых, так и обожжённых изделий [95-98,114-117].

Увлажнённые пресспоршки состоять обычно из гранул, которые в самый начальный период прессования разрушаются. Поэтому для достижения наибольшей плотности сырцовых изделий наиболее важное значение имеет зерновой состав пресспоршка или фракционный состав измельченного сырья. Существуют два типа пресспоршков – с прерывистым и непрерывистым зерновым составом. Наибольшую плотность можно достичь при прерывистом зерновом составе при условии, что каждая последующая фракция в 5-10 раз меньше предыдущей. Применительно к керамическому кирпичу это 2-3 фракции [36,40,114,115,183]. К примеру, если у нас общий зерновой состав укладывается во фракцию 0-1,25 мм, то для плотной упаковки зёрен мы должны его разделить на фракции 1,25-0,63 мм, 0,12-0,06 мм и совсем тонкую фракцию – менее 0,01 мм. Это достаточно проблематично и затратно в производственных условиях. Поэтому производственники идут по пути непрерывистого зернового состава. Ряд исследователей на основе большого опыта предложили ряд формул для расчёта непрерывистого зернового состава для достижения наибольшей плотности изделий или плотнейшей упаковки зёрен. Многие исследователи пользуются формулой Андреасена:

$$Y = 100 \times \left(\frac{d}{D} \right)^q, \quad (4.1)$$

где Y – содержание фракций с размером зерна меньше d , %; D – максимальный размер зерна, мм; q – показатель степени, определяемый экспериментально для определённого типа порошка и условий прессования (зависит от формы зёрен, характера поверхности и лежит находиться в пределах от 0,33 до 0,5).

Распространённой является формула Фуллера:

$$A = 100 \sqrt{\frac{d}{D}}, \quad (4.2)$$

где A – содержание в % фракции меньше данного размера частицы; D – максимальный размер частиц в порошке; d – диаметры частиц порошка.

Если в формуле Андреасена принимать степень $q = 0,50$, то результаты расчётов практически совпадают с формулой Фуллера. В таблице 4.1 представлен наиболее рациональный зерновой состав пресспорошка по Фуллеру и усреднённый зерновой состав (в скобках) измельчаемых нами АПГиА.

Таблица 4.1 – Оптимальный зерновой состав пресспорошка

Наибольшая крупность зёрен, мм	Содержание фракций, мм, % по массе				
	1,25-0,63	0,63-0,315	0,315-0,16	< 0,16	< 0,08
1,25	29,3 (25-30)	20,5 (18-23)	14,7 (12-16)	10,2 (9-14)	25,3 (22-29)
0,63	–	29,0 (26-30)	20,8 (18-24)	14,4 (12-17)	35,8 (32-38)
0,315	–	–	29,3 (25-30)	20,3 (18-26)	50,4 (44-60)
0,16				29,0 (25-35)	71,0 (65-75)

Как видно, теоретические и практические зерновые составы достаточно близки. Поэтому, на наш взгляд, надо идти по пути непрерывистого зернового состава. В производственных условиях, с помощью компоновки и настройки оборудования, без особых проблем можно достичь зерновой состав близкий к теоретическому. При этом однако нельзя забывать, что степень дисперсности является важнейшим фактором спекания и это чётко было подтверждено для АПГиА в главе 3 данной работы.

Влажность пресспорошка имеет определяющее влияние на его уплотняемость. Вода (или влага) в данном случае образует влажные контакты между частицами и смачивает их; снижает внутреннее и внешнее трение при прессовании; способствует более равномерной пропрессовке изделий и до определённой влажности пресспорошка увеличивает прочность сырцовых изделий. Избыток влаги препятствует сближению частиц способствует образованию трещин на изделии, за счёт упругого расширения расклинивающего действия.

Давление прессования является также определяющим фактором, влияющим на уплотняемость порошков и получения более плотных изделий. Здесь наблюдается практически прямая зависимость – чем выше давление прессования, тем вы-

ше плотность. Современные гидравлические пресса российского производства (к примеру, ООО «Канон») развивают удельное давление прессования до 40-50 МПа. Однако в производственных условиях их стараются не эксплуатировать на предельных нагрузках, так это существенно сокращает их ресурс. Обычно ограничиваются давлениями 30 МПа. Помимо давления прессования, на уплотняемость пресспорошков и условия получения бездефектных изделий оказывают влияние следующие факторы – предварительное уплотнение (утряска пресспорошка), вид приложения нагрузки (одностороннее или двухстороннее), скорость и ступенчатость её приложения, размеры и форма изделия и т.д.).

Поэтому в научно-практическом плане, основной задачей является определение крайних и оптимальных значений влажности пресспорошков на основе АПГиА и установление взаимосвязи между влажностью и давлением прессования при условии получения более плотных и бездефектных изделий. На рисунках 4.15-4.17 показаны зависимости влияния влажности пресспорошков и давления прессования на плотность прессовок в пересчёте на твёрдую фазу для выбранных нами типовых видов АПГиА при степени измельчения 0-0,63 мм.

Результаты экспериментов по определению влияния влажности пресспорошка и давления прессования на плотность необожжённых изделий, а соответственно на коэффициент сжатия пресспорошка и пористость изделий, позволили установить некоторые закономерности, которые являются как общими как для керамического сырья, так и характерные для АПГиА.

1. АПГиА обладают достаточно низкими значениями влажности пресспорошков. Оптимальная же влажность колеблется в интервале всего лишь одного процента, что предопределяет тщательный контроль влажности в производственном процессе.

2. Из графиков видно, что при увеличении влажности пресспорошка плотность (в пересчёте на твёрдую фазу) увеличивается, достигая максимума, а затем снижается. Это является характерным для общей теории прессования.

3. Оптимальные значения влажности пресспорошков для слаболитифицированных АПГиА (Адербиеевское месторождение) колеблются в интервале 9-10 %,

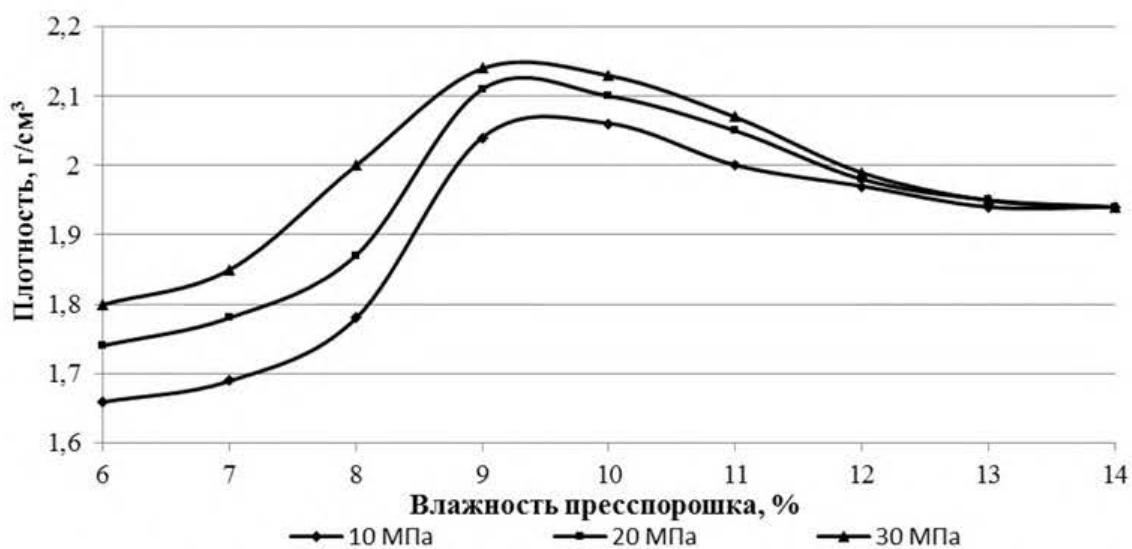


Рис. 4.15. Зависимость плотности образцов от влажности пресспорошка и давления прессования для Адербиевского месторождения

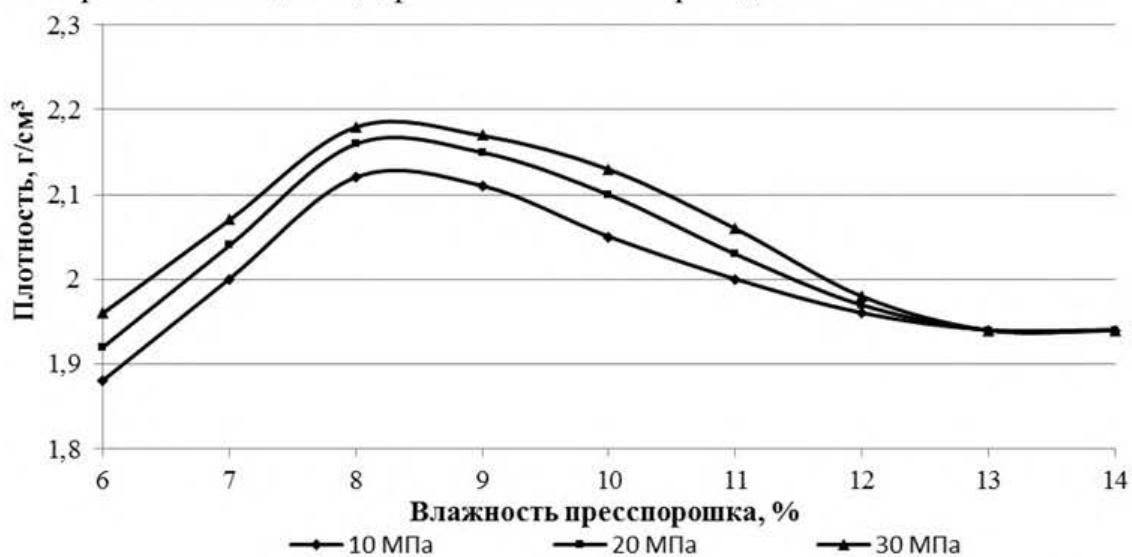


Рис. 4.16. Зависимость плотности образцов от влажности пресспорошка и давления прессования для Жирновского месторождения

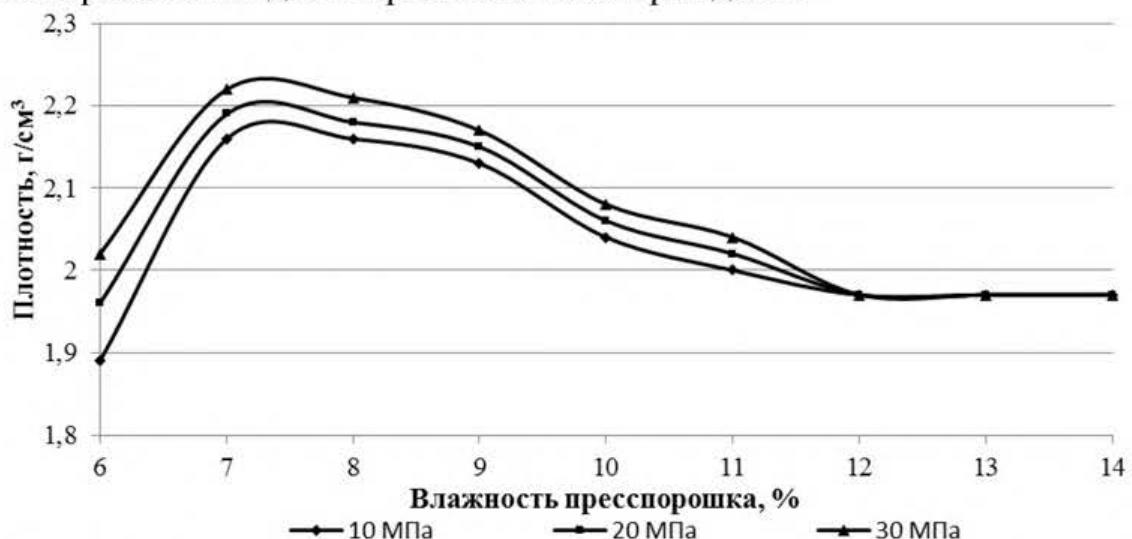


Рис. 4.17. Зависимость плотности образцов от влажности пресспорошка и давления прессования для Замчаловского месторождения

для среднелитифицированных (Жирновское месторождение, переходная разновидность между аргиллитоподобными глинами и аргиллитами) в интервале 8-9 %, для сильнолитифицированных (Замчаловское месторождение, собственно аргиллиты) в интервале 7-8 %.

4. При увеличении влажности сверх оптимальных значений и переходе системы из трёхфазного состояния (твёрдая, жидккая и газообразная фазы) в двухфазное (твёрдая и жидкая фаза) плотность снижается и становится практически одинаковой независимо от давления прессования. Это закономерно, т.к. вода не скимаемое вещество.

5. Плотность образцов компрессионного формования при оптимальных значениях влажности на 5-10 % выше в сравнении с образцами пластического формования.

6. При низкой влажности пресспорошков, также как и при высокой, наблюдаются дефекты образцов, которые особо проявляются при высоком давлении прессования. Так для аргиллитоподобной глины Адербиевского месторождения риски появления перепрессовочных трещин и трещин расслаивания резко возрастают после давления 20 МПа, для Жирновского месторождения после 25 МПа, для аргиллитов Замчаловского месторождения после 30 МПа. Это коррелируется со степенью литификации АПГиА – чем более плотная и твёрдая порода, тем выше давление прессования.

4.2.2. Прочность необожжённых изделий при компрессионном формовании

Одним из важнейших свойств свежеотформованных изделий является их прочность, которая должна быть такой, чтобы изделия не разрушались в процессе транспортировки и пакетировки, и на них не было отбитостей углов и граней. Проведённые нами исследования показали, что образцы на основе АПГиА отпрессованные при оптимальных параметрах давления и влажности пресспорошка обладают достаточно высокими показателями прочности. Так при степени из-

мельчения менее 1,25-0,16 мм предел прочности при сжатии достигает 3-8 МПа, предел прочности при изгибе 1-3 МПа. Кривые зависимости прочности образцов от влажности пресспорошка и давления прессования практически по форме повторяют кривые зависимости плотности. С увеличением влажности пресспорошка прочность плавно возрастает, достигая своего максимума, а затем начинает снижаться. Объяснять это можно тем, что с увеличением влажности пресспорошка до определённого оптимума внешнее и внутреннее трение при формировании уменьшаются, зёरна больше сближаются, плотность изделия на твёрдую фазу увеличивается, и сила сцепления зёрен между собой существенно возрастает. При влажности выше оптимальной избыточная влага образует вокруг зёрен пленки, которые препятствуют их тесному соприкосновению и силы поверхностного взаимодействия между ними уменьшаются. Избыточная влага действует как своего рода смазка при разрушении. В общем плане можно говорить, что чем выше степень литификации исходного сырья, тем прочность ниже.

Также, как и для пластического формования, с увеличением степени измельчения сырья прочность необожжённых образцов возрастает, что закономерно и об этом говорилось в главе 3. Нормально отпрессованный глиняный кирпич всегда обладает необходимой прочностью и в производственных условиях проблем с этим не возникает. После сушки прочность образцов возрастает и по сжатию может превышать 7-10 МПа.

4.2.3. Прочность обожжённых изделий

Говорить о прочностных свойствах обожжённых изделий компрессионного формования и сравнивать их с другими способами формования можно только при условии, что они отпрессованы при оптимальной влажности пресспорошка и давлении прессования. Проведённые нами многочисленные эксперименты показали, что кривые зависимости прочности обожжённых образцов от влажности пресспорошка и давления прессования очень похожи на кривые для плотности свежеотформованных изделий в пересчёте на твёрдую фазу (рис. 4.15-4.17). Это законо-

мерно, т.к. площадь соприкосновения частиц является одним из факторов спекания. При избытке влаги в пресспорожке, компрессионное формование, по сути, превращается в пластическое или «жёсткой» экструзии.

На рисунках 4.18 и 4.19 представлены зависимости предела прочности при сжатии и изгибе обожжённых образцов компрессионного формования от температуры обжига и степени измельчения. Образцы на основе АПГ Адербиевского месторождения формировались при влажности пресспорожка 9 % и давлении прессования 20 МПа, Жирновского месторождения при влажности пресспорожка 8 % и давлении 25 МПа и на основе аргиллитов Замчаловского месторождения при влажности пресспорожка 7 % и давлении 30 МПа. Степень измельчения исходного сырья в принятых нами границах не оказывала существенного влияния на оптимальную влажность пресспорожка и давление прессования, однако также, как и для пластического формования, очень существенное влияние оказывала на прочность образцов.

Как видно, обожжённые образцы компрессионного формования на основе АПГиА обладают достаточно высокой прочностью, и она, в среднем, на 15-30 % выше в сравнении с образцами пластического формования. Если ориентироваться на минимальный предел прочности при сжатии 50 МПа, то этот показатель почти для всех видов АПГиА достигается при степени измельчения менее 0,63 мм и температуре обжига 1000 °С. Если говорить о дорожном клинкере, и ориентироваться на минимальный предел прочности при сжатии 80 МПа и более 12 МПа при изгибе, то эти показатели практически всегда достигаются при степени измельчения 0-0,63 мм и ниже и температуре обжига около 1050 °С и выше. Эксперименты показали, что прочность образцов компрессионного формования выше в сравнении с пластическим способом. Однако, важным условием при этом являются оптимальные условия формования – оптимальная влажность пресспорожка и давление прессования. Степень измельчения и температура обжига оказывают такое же аналогичное влияние, как и для образцов пластического формования. Давление прессования не должно для АПГиА превышать 20-30 МПа. Образцы, отформованные при этих давлениях, не имеют дефектов (рис. 4.20).

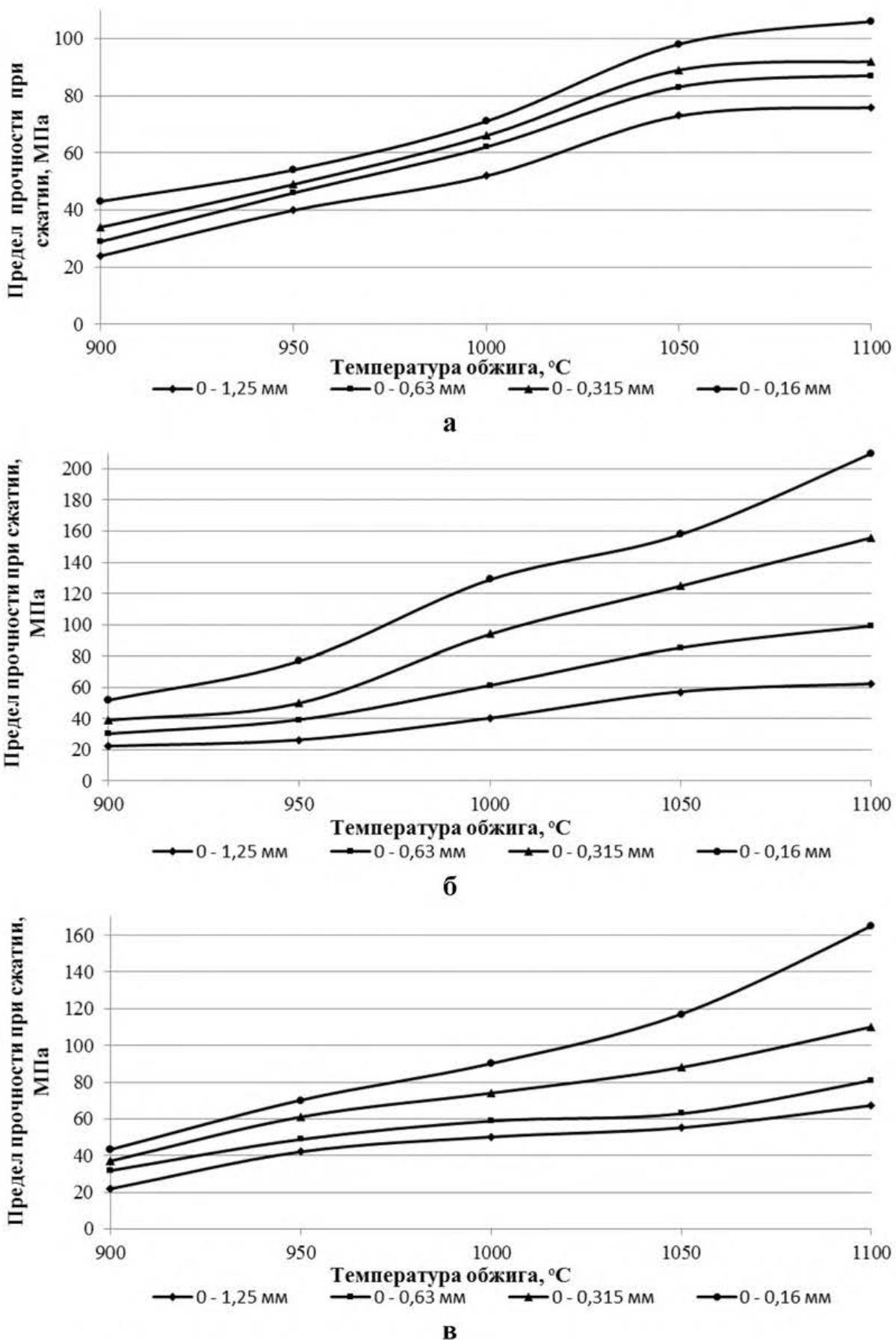


Рис. 4.18. Зависимость предела прочности при сжатии образцов компрессионного формования от степени измельчения и температуры обжига: а – Адербиевское; б – Жирновское; в – Замчаловское месторождение

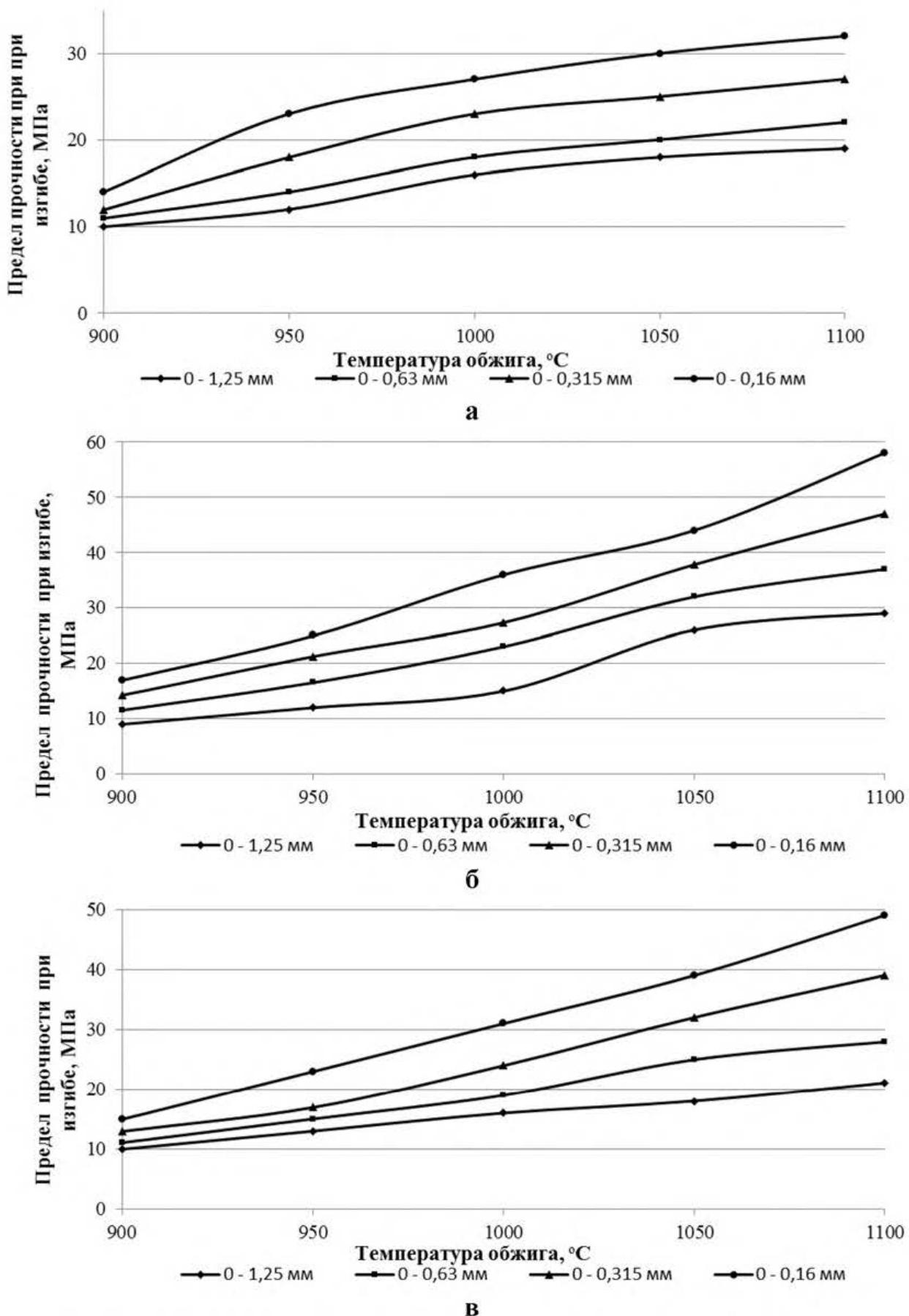


Рис. 4.19. Зависимость предела прочности при изгибе образцов компрессионного формования от степени измельчения и температуры обжига: а – Адербиевское; б – Жирновское; в – Замчаловское месторождение

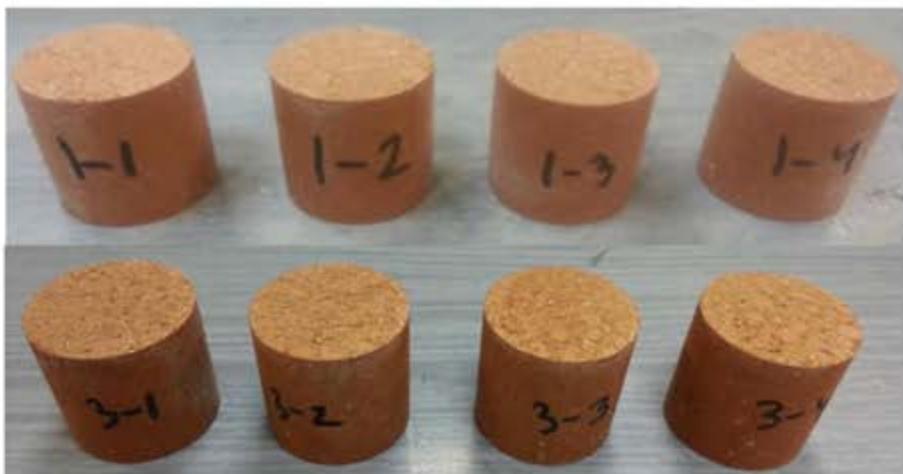


Рис. 4.20. Лабораторные образцы компрессионного формования на основе различных видов АПГиА

При превышении этих давлений появляются мелкие продольные трещинки (трещины расслаивания – 0,05-0,2 мм), одной из причин появления которых, на наш взгляд, является наличие в составе АПГиА большого количества слюдистых минералов, которые вызывают обратные упругие деформации при снятии нагрузки. Эти трещинки лучше видны на обожжённых образцах. На удивление, они не приводят к резкому снижению прочности, однако являются, на наш взгляд, существенным фактором снижения морозостойкости изделий, а также отрицательно влияют на внешний вид изделий.

4.2.4. Водопоглощение обожжённых изделий

Водопоглощение является одним из важнейших свойств клинкерного кирпича и особенно это касается дорожного клинкерного кирпича, для которого оно не должно превышать 2,5 %. На рисунке 4.21 показана зависимость водопоглощения образцов компрессионного формования от температуры обжига и степени измельчения исходного сырья для выбранных нами базовых видов АПГиА. Для других, изученных нами месторождений АПГиА, наблюдаются примерно такие же характерные зависимости. В целом, обожжённые образцы на основе АПГиА, обладают относительно низкими показателями водопоглощения. В сравнении с пластическим способом, образцы компрессионного формования достигают необходимого предела водопоглощения при более низких температурах обжига. Это

закономерно для такого сырья, так как изначально при максимальной уплотняемости площадь контактов между зёренами больше. Также существенное влияние на водопоглощение оказывает степень измельчения и температура обжига, что является закономерным [95].

Для Адербиевского месторождения водопоглощение меньше 6 % достигается при степени измельчения 0-1,25 мм при температуре обжига около 1040 °С (для пластического формования 1050 °С), при степени измельчении 0-0,16 мм этот показатель достигается при температуре обжига 965 °С (для пластического формования 1000 °С). Водопоглощение менее 2,5 % достигается при степени измельчения 0,0-0,63 – 0-0,16 мм и температуре обжига 1080 и 1040 °С соответственно. При пластическом способе формования достичь водопоглощения 2,5 % можно только при измельчении менее 0,315 мм.

Для аргиллитоподобных глин Жирновского водопоглощение менее 6 % достигается при степени измельчения 0-0,16 и 0,0-1,25 мм и температуре обжига 930 и 1025 °С соответственно. Водопоглощение менее 2,5 % при температуре 1020-1040 °С и степени измельчения менее 0-0,16 и 0-0,63 мм. Это на 20-40 °С меньше в сравнении с пластическим способом, что является весьма положительным результатом, т.к. АПГиА при температурах близким к 1100 °С и ускоренном обжиге склонны к вспучиванию.

Такие же закономерности наблюдаются и для Замчаловского месторождения аргиллитов. Достичь водопоглощения менее 6 % удается при температурах 910 и 1030 °С при степени измельчения менее 0,16 и 1,25 соответственно. Водопоглощение 2,5 % удается достичь при температурах 1020 и 1065 °С. Это также на 20-50 °С меньше в сравнении с пластическим способом.

Полученные результаты являются достаточно обнадёживающими. Получение клинкерного кирпича в печах, предназначенных для обжига обычного кирпича является важнейшей отраслевой задачей. Во-первых, отпадает необходимость в строительстве новых дорогостоящих печей. Во-вторых, КК получается, в сравнении с аналогами, при пониженной температуре и соответственно меньших затратах.

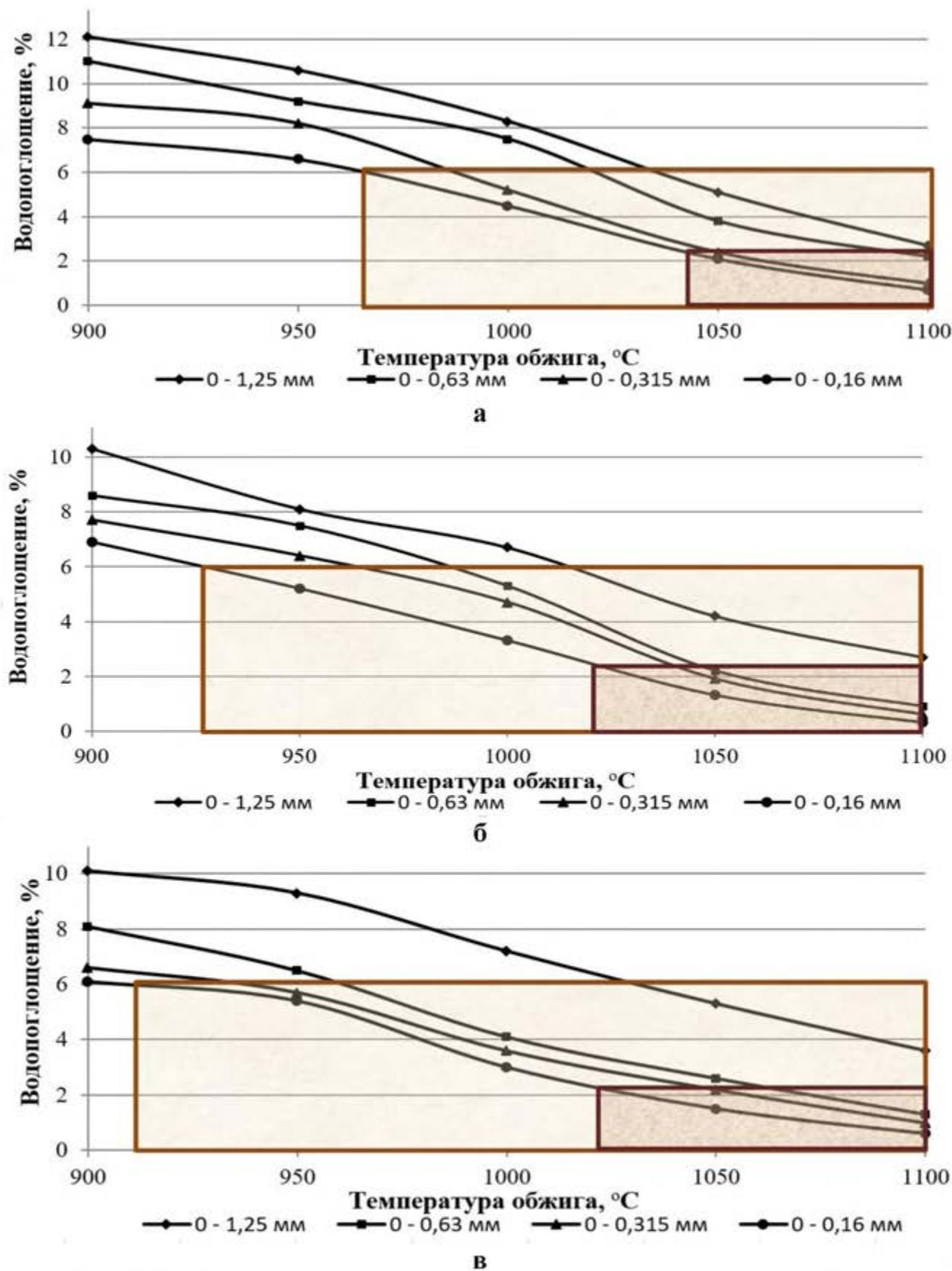


Рис. 4.21. Зависимость водопоглощения образцов компрессионного формования от степени измельчения и температуры обжига: а – Адербиевское; б – Жирновское; в – Замчаловское месторождение. – Область стенового клинкерного кирпича. – Область дорожного клинкерного кирпича.

4.2.5. Воздушная и огневая усадка. Средняя плотность

Воздушная усадка образцов компрессионного формования изменяется в пределах от 0 до 0,8 %. Отсутствие воздушной усадки характерно для образцов с минимальной влажностью и повышенным давлением формования, максимальные значения – наоборот. Небольшая воздушная усадка, наряду с низкой чувствительностью к сушке, позволяет подсушивать изделия при ускоренных режимах или вообще исключить сушку как отдельную операцию. Влияние степени измельчения на воздушную усадку для образцов компрессионного формования чётко отследить не удалось ввиду её малых значений и в этом нет острой необходимости.

Огневая усадка для образцов компрессионного формования примерно такая же, как и для пластического формования если её определять по высоте образцов. Если её определять по длине-ширине (диаметру) образцов она будет в 1,5-2,0 раза меньше. Это является особенностью АПГиА при компрессионном формовании. На наш взгляд, это обусловлено тем, что площадь контактов между зёренами в горизонтальной плоскости больше, чем вертикальной и соответственно интенсивность спекания различная. Однако, этот факт требует отдельных экспериментальных исследований и более обоснованного научного объяснения.

Средняя плотность образцов компрессионного формования немного больше в сравнении с пластическим способом обожжённых при одинаковых температурах. Это закономерно, так как большая плотность отформованных и сухих образцов. Следует сказать, что это правило соблюдаются при оптимальных параметрах влажности и давления прессования, которые для каждого конкретного сырья индивидуальны. В целом, средняя плотность образцов всегда больше $2100 \text{ кг}/\text{м}^3$ при водопоглощении менее 3,5-2,5 %.

На обожжённых лабораторных образцах и стандартных изделиях компрессионного формования, изготовленных из различных разновидностей АПГиА, отсутствуют дефекты, связанные с сушкой и обжигом. Образцы имеют краснокоричневый цвет при пониженных температурах обжига и коричневый при повышенных. На обожжённых образцах не наблюдалось высолов, а также процессов

высолообразования при испытаниях. Проведённые точечные эксперименты показали, что плавни, введённые в состав масс для компрессионного формования, действуют более интенсивно. Для установления закономерностей этого процесса требуется проведение целенаправленных масштабных исследований с технико-экономическим обоснованием.

4.3. Оптимизация технологических факторов при компрессионном способе формования изделий

Оптимизация технологических факторов при компрессионном формировании изделий является более сложной задачей в сравнении с пластическим способом. Основными факторами, влияющими на свойства изделий, особенности работы технологического оборудования и экономические показатели являются: степень измельчения сырья; формовочная влажность пресспорошка; давление прессования; количество добавки; температура обжига. Построить математическую модель с учётом всех этих факторов задача достаточно трудная, так как все указанные факторы в той или иной мере влияют друг на друга, а также на технологические свойства сырья. Более логичным, мы считаем, поэтапную оптимизацию с учётом выбора конкретного оборудования или, как мы назвали, технологическая оптимизация. При этом большая сложная задача разбивается на ряд более простых мелких задач по этапам производства.

1. Выбор степени измельчения сырья. Здесь надо учитывать, что чем более тонко измельчено сырьё, тем будет выше прочность сырцовых и обожжённых изделий, повысится связность и пластичность массы. Особенno это касается АПГиА со средней и высокой степенью литификации. Обратной стороной является увеличение влажности пресспорошка и выбор оборудования. Если измельчать сырьё до фракции 0-0,63 или 0-1,25 мм можно обойтись молотковыми дробилками, дезинтеграторами, стержневыми мельницами. Если мельче (0-0,315 мм и менее) необходимо устанавливать шаровые мельницы непрерывного действия, маятниковые, шахтные мельницы. Это более сложное, энергоёмкое и дорогое обо-

рудование, но оно способно измельчать влажное сырьё, так как процесс измельчения идёт одновременно с подсушкой и отпадает необходимость устанавливать отдельно сушильный агрегат при влажном сырье, а также позволяет чётко контролировать степень измельчения.

2. Формовочная влажность пресспорошка. Результаты экспериментов, приведённые в главе 4.2.1 показали, что пресспорошки на основе АПГиА обладают узким приемлемым интервалом влажности – 1-2 % для достижения максимальной плотности прессовок. Поэтому требуется очень чёткий технологический контроль. Этого можно добиться принципиально двумя способами – можно применять соответствующее оборудование (маятниковые мельницы) или изначально сырьё немного пересушивать, а потом увлажнять до необходимой влажности. На практике стараются поддерживать влажность пресспорошка на минимуме, так как тогда отпадает необходимость сушки как отдельной операции. Чтобы чётко контролировать влажность пресспорошка на разных этапах технологического процесса должна соблюдаться одна из главных заповедей технолога – сырьё на переработку должно поступать с постоянной влажностью. При низкой влажности пресспорошков наблюдаются такие дефекты образцов как недопрессовка, выпрессовочные трещины, низкая плотность и прочность сырцовых, а соответственно и обожжённых изделий, высокое внутреннее и внешнее трение, что приводит к износу пресс-форм и работе пресса с повышенными нагрузками и т.д. При высокой влажности возникают трещины расслаивания, упругие деформации, пониженная плотность изделий, налипание на пресс-форму и т.д. В принципе, влажность пресспорошка должна стабилизированым фактором с небольшими допусками.

3. Давление прессования. Установленные нами оптимальные давления прессования в интервале 10-30 МПа должны быть взяты за основу. Давление прессования коррелируется со степенью литификации АПГиА – чем более плотная и твёрдая порода, тем выше давление прессования, а также с его вещественным составом – чем больше содержится в пресспорошке тонкодисперсных фракций и слюдистых минералов, обладающих выраженными упругими свойствами, тем меньше должно быть давление прессования. При выборе давления прессова-

ния многое зависит от возможностей оборудования, так как на свойства изделий, помимо давления, оказывают влияние и другие факторы – ступенчатость приложения нагрузки, режим прессования, предварительная утряска пресспорошка, форма изделий, нагрев пресс-форм и т.д.

Нами с помощью методов математического планирования были построены моделированные поверхности плотности прессовок на твёрдую фазу, которые представляют собой проекции трёхмерных поверхностей на двумерную плоскость (рис. 4.22). Также получены уравнения, описывающие эти поверхности – в нашем случае с достоверностью более 95 %. Они позволяют определить оптимальную область (выделена жёлтым цветом) в системе давление прессования – влажность пресспорошка, и в этой области определить оптимальные значения с учётом условий конкретного технологического процесса и возможностей оборудования.

Поверхности похожи на выпуклый гиперболический параболоид. На них чётко видно, что с повышением давления плотность прессовок растёт и здесь ограничением является появление дефектов на изделиях или возможности оборудования. С увеличением влажности возрастает и плотность прессовок, доходя до определённого максимума, а затем начинает снижаться, устанавливаясь на определённой величине. Это закономерно, так вода является не сжимаемым веществом. Уравнения, приведённые ниже, для Адербисевского, Жирновского и Замчаловского месторождений, независимо от вида сырья достаточно похожи:

$$p_{\text{пл}} = -0,08975 + 0,01839X + 0,3576Y - 5 \cdot 10^{-5}X^2 - 0,0012XY - 0,01544Y^2 \quad (4.3)$$

$$p_{\text{пл}} = 0,9795 + 0,009028X + 0,2126Y - 3,889 \cdot 10^{-5}X^2 - 0,0005083XY - 0,0107Y^2 \quad (4.4)$$

$$p_{\text{пл}} = 1,441 + 0,008667X + 0,1292Y - 4,38 \cdot 10^{-19}X^2 - 0,0006667XY - 0,006764Y^2 \quad (4.5)$$

По данным уравнениям четко можно посчитать при каких параметрах мы получаем ту или иную плотность прессовок и наоборот. С технологической точки зрения, это важно, так как плотность прессовки чётко коррелируется с прочностью и водопоглощением обожжённых изделий. Видно, что для всех видов АПГиА, это область давлений от 20 до 30 МПа и влажность пресспорошка от 7 до 10 %.

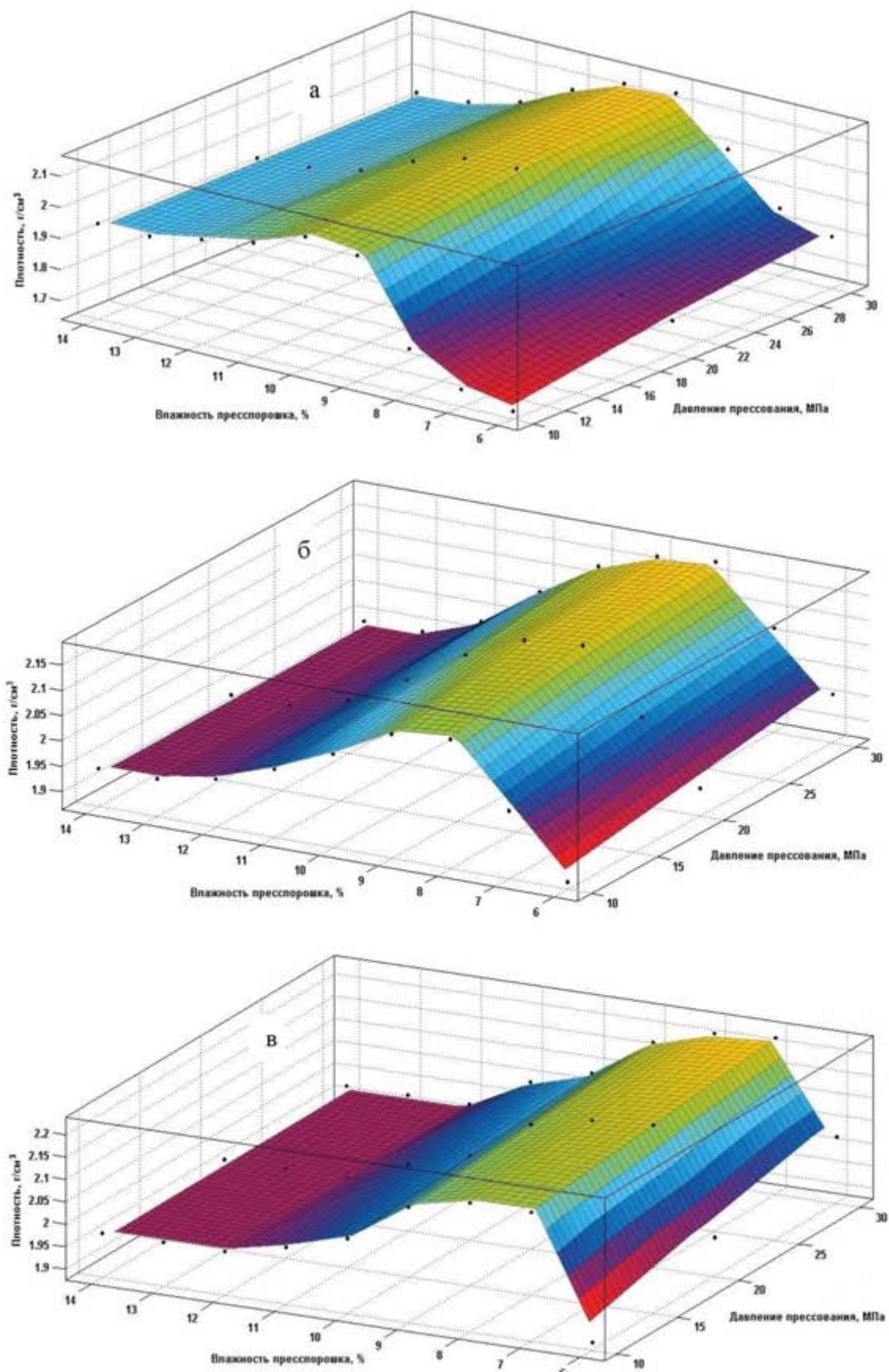


Рис. 4.22. Моделированные поверхности (графики получены квадратичным сглаживанием), влияния влажности пресспорошка и давления прессования на плотность прессовок: а – Адербиевское; б – Жирновское; в – Замчаловское месторождения

4. Количество добавки. Ввод корректирующих добавок является весьма распространённым приёмом в технологии керамики (см. раздел 1.3). В нашем случае, мы вводим состав сырьевой массы сильные плавни, задача которых снизить температуру обжига. В первую очередь это касается дорожного клинкерного кирпича, получить который нам необходимо до температур 1050 °С. Как нами установлено, наиболее перспективными добавочными материалами являются минералы бора и стеклопорошок. Уже при 1-2 % содержания колеманита, степени измельчения исходного сырья до фракции 0-0,63 мм и температуре обжига 1000 °С достигается водопоглощение менее 6 %, а при 1030-1050 °С для большинства видов АПГиА водопоглощение менее 1,5-2,0 %. При вводе стеклопорошка, можно говорить, что при его содержании в количестве 5-10 %, температуре обжига 1030-1050 °С, степени измельчения исходного сырья до фракции 0-0,63 мм можно гарантировано получить дорожный КК с водопоглощением менее 1,5-2,0 %. При более тонком измельчении АПГиА количество добавки может быть уменьшено. Таким образом, ввод той или иной добавки, а также её количество, будут определяться в первую очередь экономическими факторами. В технологическом плане их ввод не представляет трудностей.

5. Температура обжига. Температура обжига является также определяющим фактором для достижения необходимых свойств клинкерного кирпича. Практически наблюдается прямая зависимость – чем выше температура обжига, тем больше прочность и меньшее водопоглощение. С другой стороны, обжиг является одной из самых затратных технологических операций. С повышением температуры обжига расход газа в геометрической прогрессии, а соответственно и себестоимость изделий. Кроме этого, важным моментом является то, что типовые печи для обжига стенной керамики рассчитаны на обжиг до температур 1050-1080 °С. Для больших температур требуются печи из огнеупорных и теплоизоляционных материалов более высокого класса и большем количестве. Стоимость таких печей при их строительстве и эксплуатации существенно выше, ресурс меньше. Для сравнения можно сказать, что стоимость печи при строительстве кирпичного завода больше, чем всё остальное технологическое оборудование

вместе взятое. Поэтому в подавляющем большинстве случаев при проектировании и эксплуатации, стараются снизить температуру обжига изделий за счёт других факторов и ускорить сам режим обжига.

Проанализировав вышеуказанные результаты, мы можем говорить, что стенной КК мы можем получить при температурах 950-1000 °С, дорожный КК при температурах 1000-1050 °С. Это имеет очень важное практическое значение, т.к. в этом случае мы можем использовать существующие печи для стенной керамики и при строительстве новых заводов использовать отработанные типовые проекты печей для обычного керамического кирпича.

Подводя итог, по оптимизации технологических факторов при производстве клинкерного кирпича, можно утверждать, что определение их оптимальных параметров является первой задачей. Второй, не менее важной, является их технико-экономическое обоснование, применительно к конкретному производству.

4.4. Особенности фазовых, структурных и химико-минералогических процессов, происходящих при обжиге аргиллитоподобных глин и аргиллитов

Процессы и преобразования, происходящие при обжиге АПГиА, изучались нами с помощью различных методов исследования, указанных в разделе 2.3.1. Результаты термического анализа различных видов АПГиА приведены нами в разделе 3.1.2 при изучении минералогического состава данных пород. Особенностью, многих АПГиА является размытый эндоэффект в районе 700-750 °С. По нашему мнению, это связано с удалением связанный гидроксильной воды из кристаллической решётки каолинита. Смещение этого эндотермического эффекта в область высоких температур обусловлено агрегатным состоянием этого минерала. Существует прямая зависимость между размером частиц и температурой рассматриваемого эффекта – чем крупнее частицы, тем выше температура эндотермического эффекта каолинита [165]. Крупный размер частиц каолинита способствует в большей степени образованию муллита, чем шпинелей. Следует сказать, процессы, проис-

ходящие в интервале температур 700-1100 °С достаточно многообразны. Это помимо, дегидратации глинистых и слюдистых минералов, окисление железа в биотите, перекристаллизация хлорита в структуры оливинового типа, образование железистой шпинели, кордиерита, муллита, и т.д. Небольшой плавный экзоэффект в районе 850-950 °С у многих проб, связан, по нашему мнению, с образованием на основе хлорита фаялита (железистый оливин) и перекристаллизацией аморфных продуктов разрушения гидрослюды с образованием различных минералов со структурой шпинели и муллита. Слюды даже после дегидратации сохраняют свою структуру вплоть до температур 1000 °С, что видно даже без увеличения (рис. 4.23). Светлые блестящие чешуйки слюды хорошо видны на общем фоне обожжённой массы.

Особенности химико-минералогического состава АПГиА предопределяют формирование особого фазового состава черепка. Наличие каолинита, гидрослюдистых и слюдистых минералов предусматривает повышенное содержание оксида алюминия, который существенно расширяет интервал спекания и способствует образованию особых кристаллических фаз, а также оксида калия, который является сильным плавнем и является интенсификатором образования стеклофазы. Изначально плотная структура аргиллитоподобных глин предопределяет хорошее спекание зёрен второго порядка [144,155,156].



Рис. 4.23. Образцы АПГиА обожжённые при 1000 °С

На рисунке 4.24 в качестве примера приведены рентгенограммы АПГ Жирновского месторождения, обожжённой при различной температуре. Как видно, за счёт глинистых минералов и кварца, интенсивность пиков которого существенно

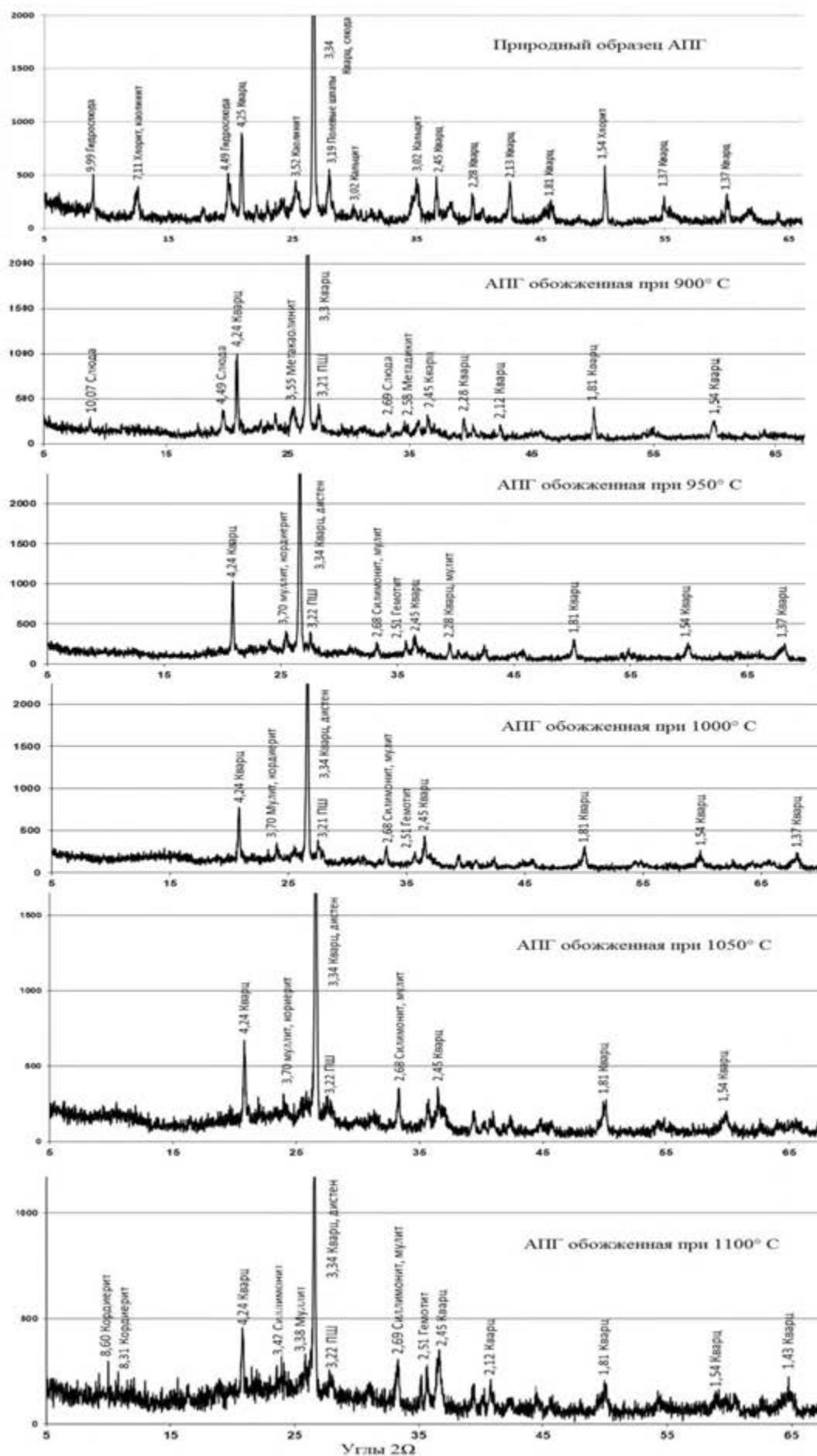


Рис. 4.24. Рентгенограммы природной и обожжённой АПГ

снижается с повышением температуры (3,34; 1,813; 1,539; 4,24; 2,45; 2,28 Å), формируются новые минеральные фазы – железистые разновидности силлуминита, муллита, кордиерита (3,70; 3,42; 3,38 Å), полевые шпаты (3,18-3,22 Å). Данные минералы в силу своей морфологии существенно увеличивают предел прочности при изгибе образцов. При температуре обжига 1000 °С пики характерные для слюд отсутствуют. Гидрослюды и слюды, аморфизируясь и оплавляясь при обжиге, до определённой температуры сохраняют форму своих кристаллов, что также способствует увеличению прочности обожжённых образцов. Существенное снижение интенсивности пиков кварца говорит об уменьшении его количества, связанное с его переходом в расплав и аморфизацией зёрен. При температуре обжига 1100 °С интенсивность пиков кварца закономерно меньше в сравнении с температурой обжига 1000 °С. Это обусловлено относительно большим содержанием щёлочей и железа. Заметен слабый пик гематита (2,51 Å), интенсивность которого с повышением температуры увеличивается. Именно он окрашивает черепок в тёмные цвета. С повышением температуры увеличивается пик 2,45 Å, что связано с кристаллизацией фаялита ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$).

Способ формования оказывает заметное влияние на микроструктуру изделий. Так образцы, отформованные способом компрессионного формования при оптимальных параметрах, имеют более плотную структуру, что заметно даже при небольшом увеличении. На рисунке 4.25 показаны фотографии образцов изготовленных различными способами при степени измельчения сырья до фракции 0-0,63 мм. Более плотная структура предопределяет более высокую прочность изделий и меньшее водопоглощение.

Частички АПГиА обожжённые до 950 °С сохраняют свою слабослоистую структуру, у обожжённых выше 1000 °С слабослоистая структура практически не просматривается, за счёт интенсивного спекания (рис. 4.26 и 4.27).

Спекание АПГиА имеет свои особенности и может быть разделено условно на 2 структурных типа. 1-й тип – это спекание крупных частичек керамической массы, 2-й – это спекание мелких частичек, которые располагаются между крупными. Чёткой границы между этими частицами нет, т.к. зерновой состав масс

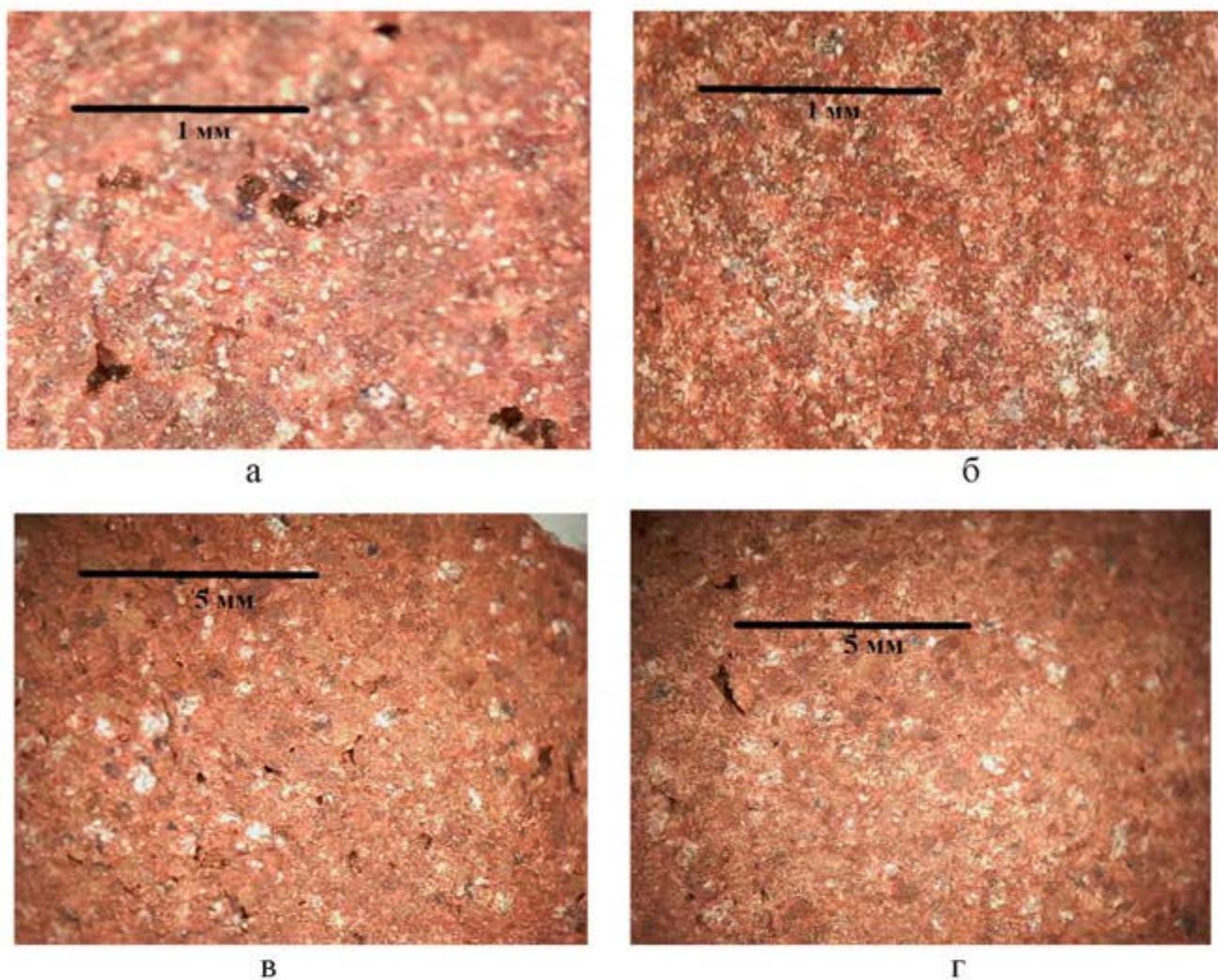


Рис. 4.25. Фотографии образцов обожжённых при температуре 1050 °С на основе АПГ Жирновского месторождения, отформованные пластическим (а) и компрессионным способом (б) и на основе аргиллитов Замчаловского месторождения, отформованные пластическим (в) и компрессионным способом (г)

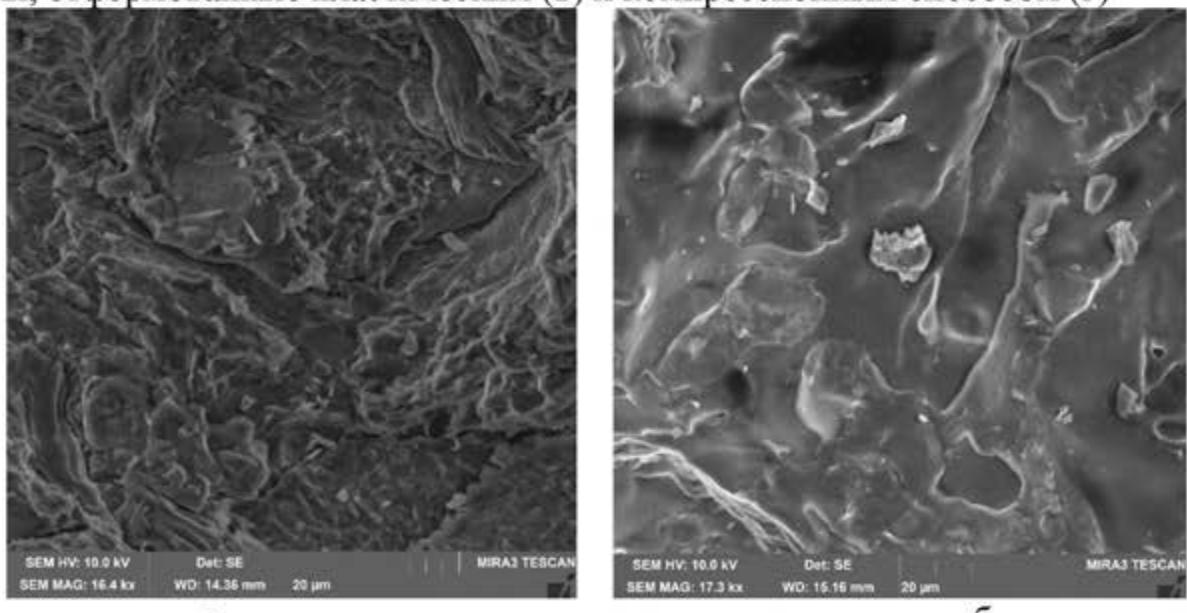


Рис. 4.26. Фото образцов АПГ Адербиевского месторождения обожжённых при 900 °С (а) и 1050 °С (б)

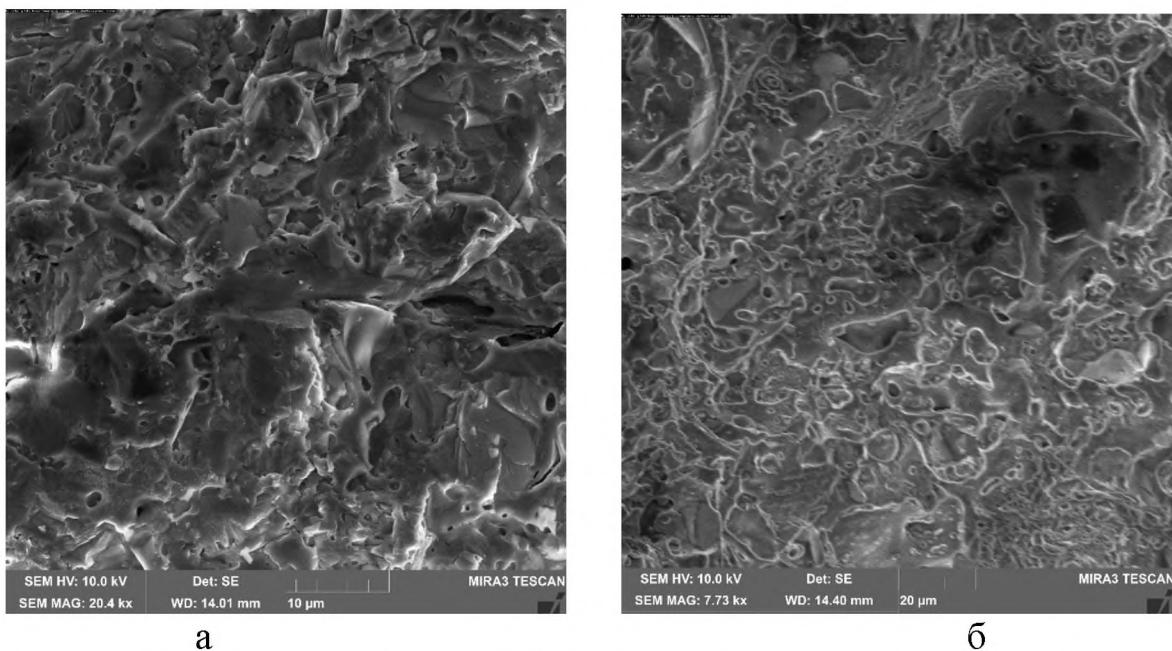


Рис. 4.27. Фото образцов АПГ Жирновского месторождения обожжённых при 900 °C (а) и 1050 °C (б)

является непрерывным. Если крупные частички спекаются в плотную массу без пор и с повышением температуры их форма становится как-бы более окатанной, то мелкие частички, взаимодействуя между собой, концентрируют поры (процесс спекания), которые с повышением температуры приобретают округлые замкнутые формы. Более явно этот процесс проявляется на породах с сильной литификацией, что хорошо видно под электронным микроскопом (рис. 4.28). Ввод «прямых» плавней интенсифицирует этот процесс.

Также ввод «прямых» плавней с ростом температуры обжига увеличивает содержание стеклофазы, что закономерно. Однако с увеличением времени выдержки при максимальной температуре наблюдается увеличение содержания и рост кристалличности новых минералов. Теоретически, таким образом можно получить ситаллы. Однако это отдельная сложная тема для наших дальнейших исследований.

Химический, а соответственно и минералогический состав обожжённого черепка, на микроуровне остаётся достаточно разнородным. Особенno это касается железистых соединений, что хорошо заметно при сканировании различных участков образцов (рис. 4.29 и 4.30).

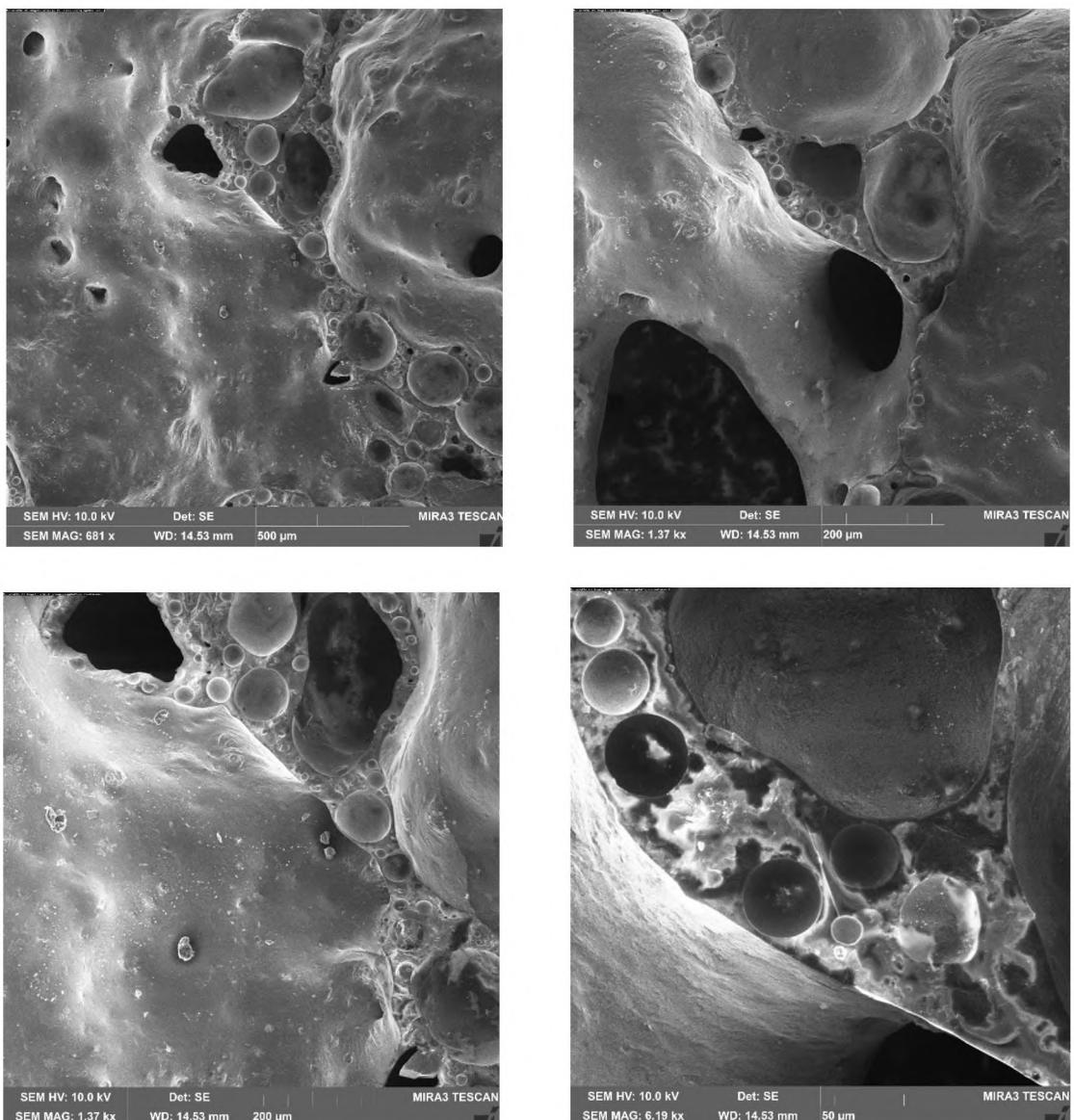


Рис. 4.28. Микрофотографии образцов обожжённых при температуре 1100 °С на основе АПГ Жирновского месторождения

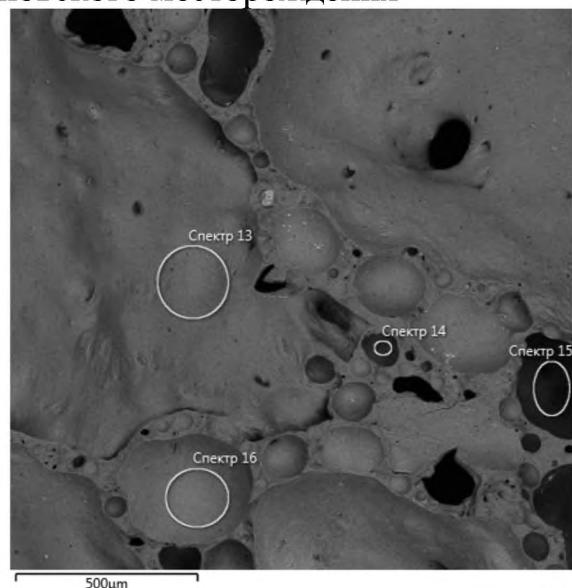


Рис. 4.29. Электронномикроскопические снимки обожжённых образцов на основе АПГ Жирновского месторождения с указанием точек снятия спектров

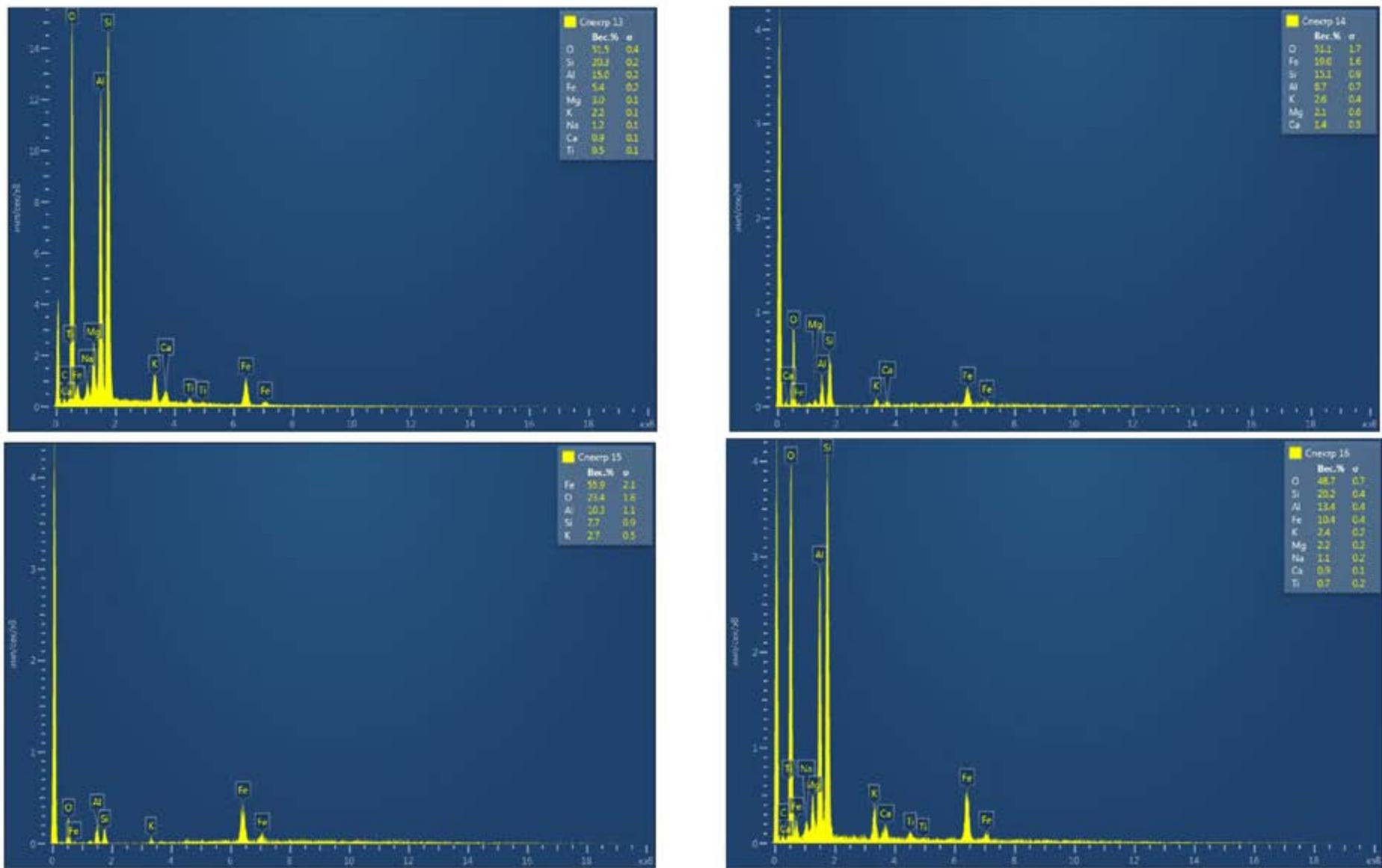


Рис. 4.30. Спектры различных участков обожжённых образцов АПГ Жирновского месторождения

При вводе доломита, как установлено, во взаимодействие с ним вступают только тонкодисперсные фракции. Это в принципе закономерно и хорошо видно под микроскопом (рис. 4.31). Содержание доломита существенно больше от среднего именно в тонкодисперсных фракциях. Общая масса не имеет однородной окраски, а крупные частички как-бы оторваны от общей массы. По нашему мнению, это обусловлено различной огневой усадкой крупных зёрен и тонких зёрен, смешанных с доломитом. Этим можно объяснить уменьшение прочности образцов при вводе доломита. Также можно сделать вывод, что ввод доломита, как и других «непрямых» плавней будет целесообразен только при тонком измельчении АПГиА и совместном помоле в шаровых, маятниковых и других мельницах тонкого помола и нецелесообразен для грубодисперсных масс, такими по сути в нашем случае и являются массы на основе АПГиА. Однако получение клинкерного кирпича светлой окраски является важной научно-практической задачей и это будет одной из тем наших дальнейших исследований.

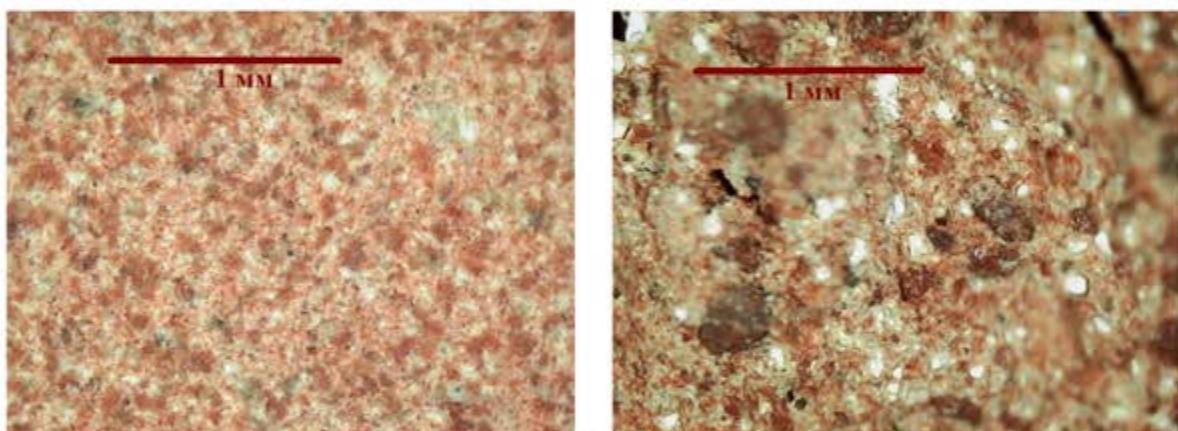


Рис. 4.31. Фотографии образцов обожжённых при температуре 1050 °С на основе аргиллитов Замчаловского месторождения с содержанием 15 % доломита

При вводе доломита происходит образование различных кальциевых и магниевых алюмосиликатов. На рисунке 4.32 в качестве примера приведены рентгенограммы обожжённых при различных температурах образцов на основе АПГ Жирновского месторождения со степенью измельчения менее 0,63 мм и 20 % доломита. Как видно, за счёт доломита, глинистых минералов и кварца, интенсивность пиков которого существенно снижается с повышением температуры (3,34; 1,813; 1,539; 4,24; 2,45; 2,28 Å), формируются новые минеральные фазы – новооб-

разованные плагиоклазы ($3,18\text{--}3,22 \text{ \AA}$), диопсид, авгит ($2,99, 2,51 \text{ \AA}$), монтичеллит, мелилит ($2,86 \text{ \AA}$). Более интенсивно эти процессы проявляются при температуре 1000°C и выше. Данные минералы в силу своей морфологии должны увеличивать прочность изделий, однако в силу вышеуказанных причин, этого не происходит.

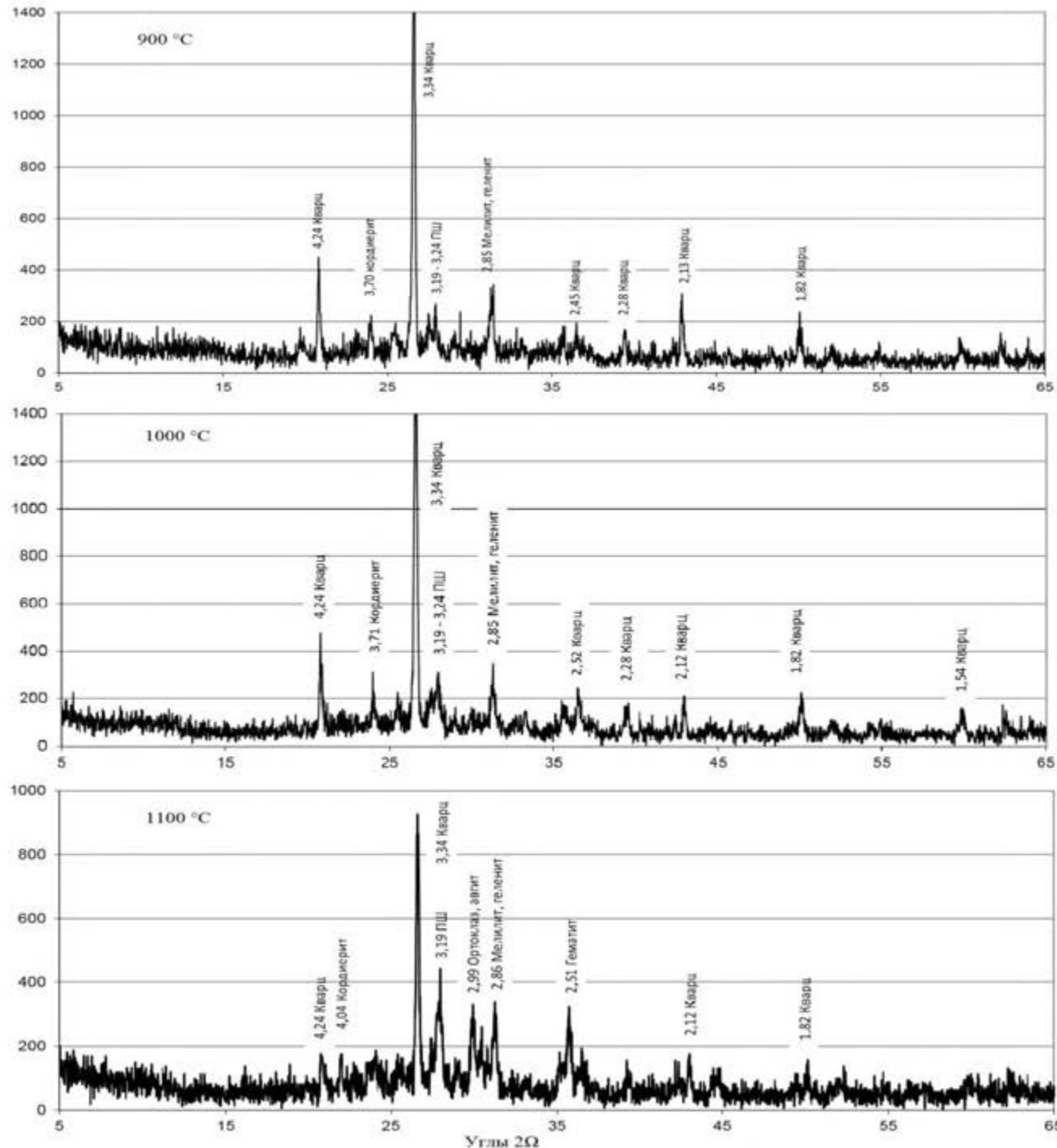


Рис. 4.32. Рентгенограммы обожжённых образцов АПГ Жирновского месторождения с содержанием доломита 20 %

Проведённые исследования позволили выявить механизм формирования состава и микроструктуры черепка на основе АПГиА, что позволяет прогнозировать получение изделий с необходимыми свойствами.

4.5. Выводы по главе 4

1. Проведённые исследования по вводу плавней в сырьевые массы на основе АПГиА показали, что более эффективными являются 1-го рода, т.е. те, которые сами плавятся при низкой температуре. Это стеклобой, колеманит и другие материалы. Плавни 2-го рода не оказывают значимого влияния на физико-механические свойства изделий при принятых температурах обжига. Главной причиной этого, на наш взгляд, является химсостав АПГиА и достаточно грубо-дисперсный состав измельчённого сырья для образования легкоплавких эвтектик.

2. Пресспорошки на основе АПГиА обладают низкими значениями влажности. Оптимальная влажность имеет интервал не более одного процента, что предопределяет тщательный контроль влажности в производственном процессе. Оптимальные значения влажности пресспорошков для слаболитифицированных АПГиА колеблются в интервале 9-10 %, для среднелитифицированных в интервале 8-9 %, для сильнолитифицированных в интервале 7-8 %.

3. Обожжёные изделия компрессионного формования имеют прочность на 15-30 % выше в сравнении с образцами пластического формования обожжённых при одинаковых температурах и меньшее водопоглощение. Прочность образцов обожжённых при температуре 1050 °С в зависимости от вида АПГиА и степени измельчения составляет 60-160 МПА при сжатии, и 18-45 МПа при изгибе. По совокупности факторов при производстве клинкерного кирпича на основе АПГиА более предпочтительным является способ компрессионного формования изделий.

4. Основными взаимозависимыми технологическими факторами являются: степень измельчения сырья; формовочная влажность пресспорошка; давление прессования; количество добавки; температура обжига. Оптимизируя эти факторы можно говорить, что стеновой КК мы можем получить при температурах 950-1000 °С, дорожный – при температурах 1000-1050 °С.

5. Проведённые исследования позволили выявить механизм формирования состава и микроструктуры черепка на основе АПГиА и добавочных материалов, что позволяет прогнозировать получение изделий с необходимыми свойствами.

5. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ АРГИЛЛИТОПОДОБНЫХ ГЛИН И АРГИЛЛИТОВ

5.1. Технологические схемы производства клинкерного кирпича на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов

Принципиально клинкерный кирпич на основе АПГиА можно производить любым из 4-х существующих способов. Выбор конкретного способа производства определяется многими факторами, в том числе и требованиями к внешнему виду изделий. На рисунке 5.1. показана вариативная технологическая схема производства клинкерного кирпича на основе АПГиА с указанием вида операции и применяемого оборудования. Независимо от способа формовки изделий, подготовка сырья, заключающаяся в его измельчении, будет одинакова. Как правило, АПГиА имеют низкую природную карьерную влажность (5-10 %), при которой дробление и измельчение может происходить без подсушки. При повышенной влажности рационально организовать естественную подсушку под открытым небом или навесами. Так как АПГиА кусковой материал, подсушка происходит достаточно быстро. Первой операцией измельчения является дробление. Для этого могут использоваться щековые дробилки. Крупность материала на выходе будет составлять менее 20-30 мм. АПГиА отличаются невысокой твердостью и прочностью (5-15 МПа), поэтому щёчки на дробилке будут служить долгое время.

Второй операцией является среднее измельчение. Крупность материала на выходе должна составлять менее 3-10 мм. Для этого могут использоваться трёхвальные глинодробилки, дезинтеграторные вальцы, молотковые, зубчатые, роторные дробилки. Использование бегунов не эффективно. Желательно, чтобы материал поступал на дробление в полусухом виде. Несмотря на то, что может снизиться производительность оборудования, пыление значительно уменьшится. Рациональным является организация грубого и среднего измельчения непосредственно на карьере. Важным здесь является подача материала с необходимой и постоянной влажностью.

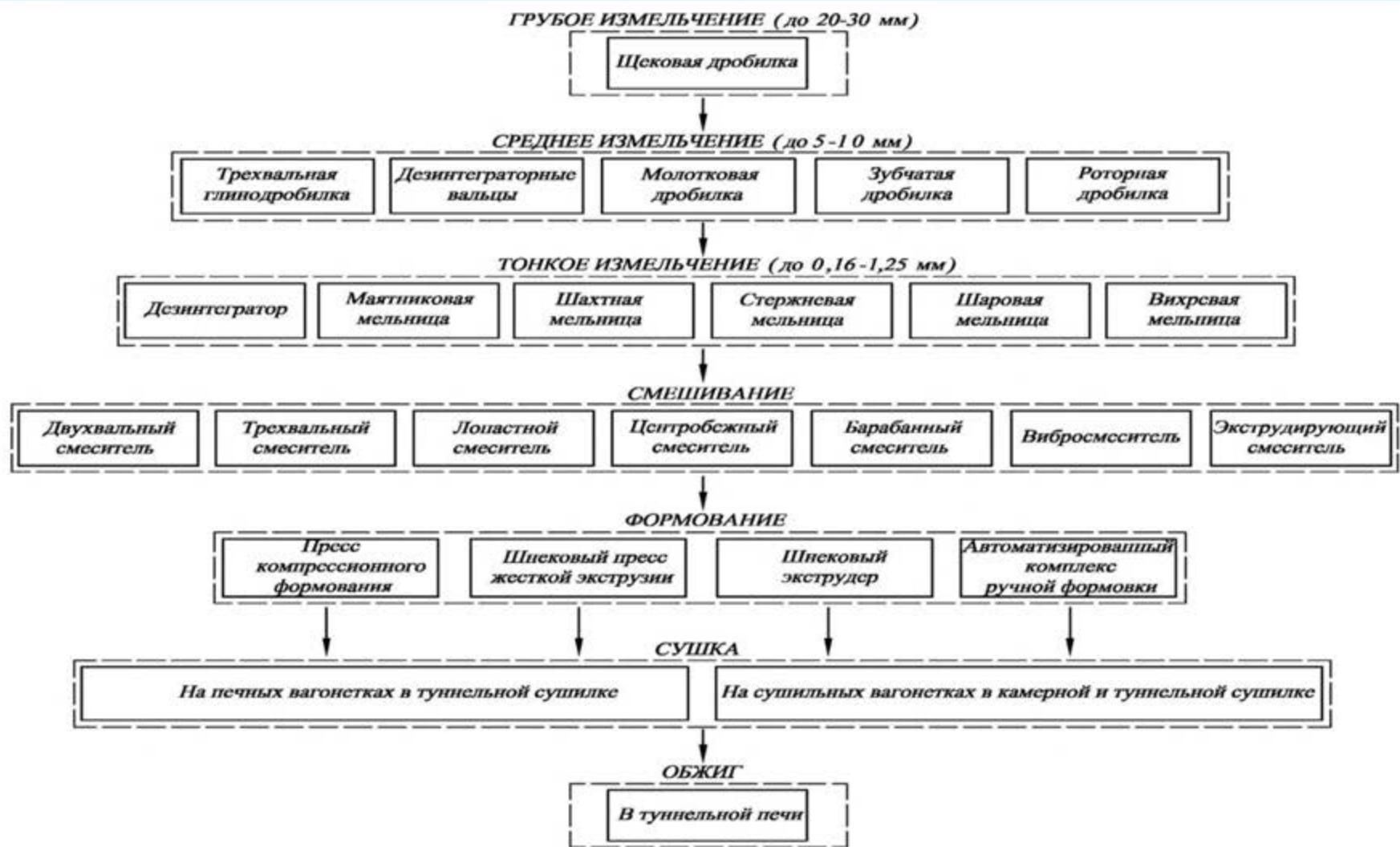


Рис. 5.1. Вариативная технологическая схема производства клинкерного кирпича на основе АПГиА

Третьей операцией по измельчению является тонкое измельчение или помол сырья. После этой операции зерновой состав сырья должен находиться в пределах от 0-0,16 мм до 0-1,25 мм. Для этого могут использоваться различные маятниковые, шахтные, стержневые, шаровые, вихревые мельницы, дезинтеграторы. Проведённые нами исследования показали, что для АПГИиА использование вальцов не эффективно. На выходе много зёрен имеют пластинчатую лещадную форму. Этот процесс должен уже находиться под непосредственным контролем технолога, так зерновой состав является одним из определяющих факторов влияющих факторов на свойства изделий. Оборудование должно настроено так, что на выходе зерновой состав смеси был непрерывным и был близок к плотнейшей упаковке. В любом случае, необходимо избегать рассева материала, так как это существенно усложняет производство. Хорошие результаты по получению гарантированного заданного зернового состава дают маятниковые и вихревые мельницы. Все вышеуказанные операции так или иначе связаны с подсушкой сырья – при измельчении материал нагревается.

Следующим этапом является смешивание сырья с его увлажнением и вводом добавок. Для этого могут использоваться различные смесители в зависимости от требуемой влажности. Для сыпучих масс при компрессионном формовании это могут быть лопастные, центробежные, барабанные, вибросмесители. Для пластиического и мягкого формования двухвальные, трёхвальные, экструдирующие смесители. Рациональным является установка 2-х смесителей. Ввод добавок в небольшом количестве требует очень тщательно перемешивания. После подготовки сырьевая масса поступает в шихтозапасники. Они могут различного типа – открытые, силосного типа, бункера. Для перемещения сыпучих масс во избежание пыления может использоваться шнековый и пневмотранспорт, для влажных ленточные конвейера. Следует подчеркнуть, что всё вышеуказанное оборудование производится в России и его стоимость существенно меньше импортного.

Следующим важным этапом является формовка изделий, которая может осуществляться любым способом – экструзионное формование, экструзивное формование из масс жёсткой консистенции (жёсткая экструзия), компрессионное

формование (полусухое прессование) и технология «ручной (мягкой)» формовки. Но следует сказать, что для слаболитифицированных АПГ при экструзионном и мягком формировании желательно более крупное измельчение – 0-1,25 и 0-0,63 мм. Для сильнолитифицированных аргиллитов наоборот более тонкий помол – 0-0,16 мм. Следует подчеркнуть, что в России производится оборудование только для компрессионного формования и полуавтоматические установки «ручной» (мягкой) формовки». Остальное формовочное оборудование является импортным (раздел 1.4).

После формования изделий следующим этапом является сушка. Для компрессионного формования фактически нужна подсушка изделий, так как влажность изделий не большая – порядка 6-10 %. У изделий жёсткой экструзии влажность выше – 12-16 %, однако они, как и изделия компрессионного формования, обладают необходимой прочностью для их укладки на печные вагонетки сразу после формовки друг на друга. Поэтому сушка таких изделий осуществляется в туннельных сушилах непосредственно на обжиговых вагонетках. Это существенно снижает затраты, связанные с перекладкой изделий. Для изделий компрессионного формования, сушки как отдельной операции может и не быть. Если позволяет длина печи сушки и обжиг могут быть совмещены.

У изделий экструзионного формования и мягкой формовки влажность больше – 16-20 % и 20-24 % соответственно. Они не обладают достаточной прочностью. Поэтому сушка осуществляется на специальных сушильных вагонетках, где каждое изделие не соприкасается с другим. Это существенно увеличивает затраты, связанные с перекладкой и транспортировкой изделий. Сушка может осуществляться как в туннельных, так и в камерных сушилах. Предпочтение в последние годы отдается туннельным сушилкам, так как они более экономичны. Однако широко используются и камерные, так как они позволяют лучше управлять режимом сушки.

В подавляющем большинстве в настоящее время используются туннельные печи. Они более экономичны и имеются больше возможностей для автоматизации процесса обжига. Среднее время обжига для обычного керамического кирпича со-

ставляет 48 часов. Для стенового клинкерного кирпича на основе АПГиА также можно ориентироваться на это время, для дорожного время обжига должно быть увеличено. Особенностью является замедление скорости обжига при температурах 450-650 °С в период дегидратации глинистых минералов и при конечных температурах. Для СКК это температуры 950-1000 °С, для дорожного 1000-1050 °С. Также для ДКК время выдержки при конечных температурах должно быть больше. Это существенно повышает прочность изделий и снижает водопоглощение. Кроме того, достигается «равномерность» свойств изделий. Скорость охлаждения снижают в интервале температур 600-550 °С в период полиморфных превращений кварца. Целью оптимизации режима обжига является получение изделий с заданными свойствами при наименьших энергетических затратах. На рисунке 5.2 представлены рекомендуемые режимы обжига для клинкерного кирпича на основе АПГиА разработанные на основании результатов наших исследований, подтвержденных заводскими испытаниями.

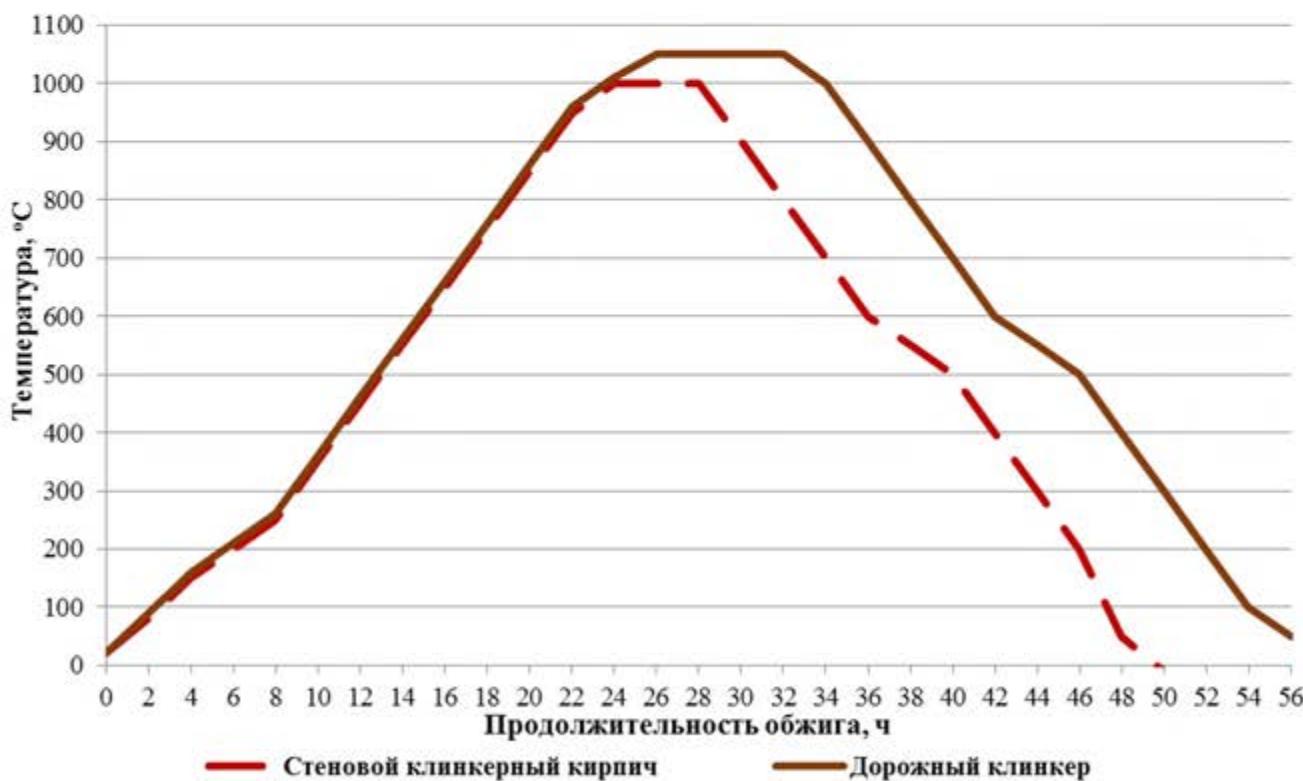


Рис. 5.2. Рекомендуемые режимы обжига для клинкерного кирпича на основе АПГиА

5.2. Опытно-промышленные испытания и внедрение результатов проведённых исследований

Опытно-промышленные испытания и внедрение результатов проведённых исследований в основном проводились на Новочеркасском кирпичном заводе (ООО «Тандем–ВП») и Аксайском кирпичном заводе (ООО «АКЗ»). На Аксайском заводе имеется одна технологическая линия экструзионного формования изделий и выпускается пустотелый лицевой кирпич. На Новочеркасском кирпичном заводе имеется три технологические линии:

- линия экструзионного формования;
- линия компрессионного формования;
- линия мягкой («ручной») формовки.

На данных предприятиях опытно-промышленные испытания проводились по несколько раз. Это делалось с целью уточнения всех технологических параметров в заводских условиях для успешного внедрения наших разработок. Положительные результаты послужили основанием для реконструкции Новочеркасского завода и для промышленного внедрения. В настоящее время предприятие выпускает несколько видов клинкерного кирпича и достаточно большой его ассортимент. Строяться новый участок только для производства дорожного клинкерного кирпича. На Аксайском заводе осуществляется периодический выпуск стенового клинкера. Конечной целью является производство клинкерного кирпича на основе АПГ с эффектом флэшинга – создание восстановительной среды на стадии охлаждения. За счёт перехода оксида железа в различные формы достигается необычная полихромность изделий. Опытно-промышленные испытания и результаты внедрения показали высокую перспективность использования АПГиА для производства клинкерного кирпича.

Сырьём на Новочеркасском заводе являются АПГиА Замчаловского и Жирновского месторождений. Первые это отсеи (<10 мм) от дробления при производстве керамзита, вторые являются вскрышными породами при добыче песчаников и известняков и которые ранее полностью шли в отвалы. Линия подготовки включает в себя щековую дробилку, небольшой сушильный барабан (работает пе-

риодически), молотковую дробилку, виброгрохот, 2 дезинтегратора и смеситель. С помощью настройки оборудования достигается различный зерновой состав из измельчённого сырья – 0-0,3 мм; 0-0,6 мм; 0-1,0 мм. Более тонкий помол предназначается для ДКК. СКК формуется способом экструзии и «мягкой» формовкой. ДКК способом экструзии и компрессионным формированием на гидравлических прессах «Вектор» при удельном давлении прессования 25-30 МПа.

На Аксайском кирпичном заводе технологическая линия представлена каскадом вальцов и смесителями. Сырьё, АПГ Жирновского месторождений, поступало с карьера уже в измельчённом виде после молотковой дробилки (< 5 мм). На данном предприятии также была выпущена опытная партия стенового клинкерного кирпича на основе АПГ Адербиевского месторождения. Адербиевский завод находится сейчас в процессе реконструкции. На Аксайском заводе проводятся работы по реконструкции печи с целью экономии расхода газа и декорирования кирпича с помощью изменения состава газовой среды при обжиге.

На рисунках 5.3-5.6 показаны некоторые виды выпускаемого в настоящее время кирпича. В таблице 5.1 приведены основные свойства и технологические параметры кирпича опытных партий и выпускаемого регулярно. Кирпич «мягкой» формовки дополнительно декорируется с помощью нанесения различных ангобов и торкретирования цветными песками.



Рис. 5.3. Дорожный клинкер Новочеркасского кирпичного завода



Рис. 5.4. Стеновой клинкер «мягкой» формовки: а – обычного формата и б – ригельный



Рис. 5.5. Выкладка стенового клинкерного кирпича «мягкой» формовки на Новочеркасском кирпичном заводе



Рис. 5.6. Выпуск клинкерного кирпича на Аксайском кирпичном заводе

Таблица 5.1 – Основные технологические параметры и свойства клинкерного кирпича опытных партий и выпускаемого регулярно

Вид изделий	Способ производства	Основные параметры производства			Прочность изделий, МПа	Водопоглощение, %	Морозостойкость, циклы
		$T_{обж.}$, °C	$t_{обж.}$, ч	d_k , мм			
Новочеркасский кирпичный завод							
Стеновой полнотелый	Пластический	1020	50	0,0-0,6	$R_{еж.} = 47,1$ $R_{изл.} = 18,7$	4,7	100
Стеновой полнотелый	Мягкая формовка	1020	50	0,0-0,4	$R_{еж.} = 65,9$ $R_{изл.} = 22,3$	3,5	150
Стеновой пустотелый	Пластический	1020	48	0,0-0,6	$R_{еж.} = 35,1$ $R_{изл.} = 12,4$	4,9	125
Стеновой ригельный	Мягкая формовка	1040	54	0,0-0,4	$R_{изл.} = 20,7$	4,0	150
Дорожный полнотелый	Пластический	1050 + добавка	56	0,0-0,3	$R_{изл.} = 25,6$	2,1	200
Дорожный полнотелый	Компрессионный	1050 + добавка	56	0,0-0,3	$R_{изл.} = 29,2$	1,5	300
Аксайский кирпичный завод							
Стеновой пустотелый	Пластический	1040	48	0,0-0,5	$R_{еж.} = 39,1$ $R_{изл.} = 12,4$	4,3	150
Стеновой полнотелый	Пластический	1040	56	0,0-0,5	$R_{еж.} = 45,6$ $R_{изл.} = 14,7$	4,6	100

Примечания: $T_{обж.}$ – температура обжига; $t_{обж.}$ – время обжига; d_k – степень измельчения сырья.

Проведённые полузаvodские испытания и накопленный производственный опыт в целом подтвердили результаты исследований и показали высокую перспективность использования АПГиА для производства клинкерного кирпича. Они показали, что в зависимости от вида АПГиА и свойств сырья конкретного месторождения должны приниматься конкретные технологические параметры производства. Дорожный клинкерный кирпич, помимо прочности, водопоглощения и морозостойкости, вполне отвечает требованиям по плотности, истирасности (менее 0,2 г/см²) и кислотостойкости (более 98 %).

Дальнейшими перспективными исследованиями в этом направлении являются работы по расширению цветовой палитры изделий за счёт ввода добавок, нанесения специальных декоративных покрытий, исследование влияния среды обжига на свойства изделий.

5.3. Обоснование экономической целесообразности вовлечения аргиллитоподобных глин и аргиллитов для производства клинкерного кирпича

Экономический эффект вовлечения аргиллитоподобных глин и аргиллитов для производства клинкерного кирпича должен оцениваться в разных масштабах с учётом особенностей его производства и применения. Если экономическую эффективность для отдельного предприятия или группы предприятий оценить не сложно, то эффект от его применения можно оценить лишь в достаточно большом промежутке времени. Нами выделены основные моменты, которые должны быть учтены при организации нового производства или реконструкции существующих заводов (рис. 5.7).

1. Запасы глинистого спекающегося сырья достаточно ограничены. Существующие месторождения имеют небольшие запасы и расположены очень неравномерно. Стратегически использовать такие глины разумно только для тонкой керамики и в огнеупорной промышленности.
2. Стоимость спекающихся тугоплавких глин составляет 800-1500 рублей за тонну. С учётом транспортировки – 2000-2500 рублей за тонну. Стоимость АПГиА составляет 50-100 рублей за тонну.
3. В большинстве случаев АПГиА являются попутным сырьём при разработке других видов полезных ископаемых. В связи с этим отсутствуют затраты на поиск месторождений, содержание карьера, налоговые сборы на добычу полезных ископаемых и т.д.
4. Стоимость обычного стенового клинкерного кирпича в настоящее время составляет 20-30 рублей за штуку, мягкой («ручной») формовки – 40-50 рублей, дорожного – 40-60 рублей.
5. Несмотря на непростые экономические условия, наблюдается увеличение спроса на различные виды клинкерного кирпича и традиционно основной объём клинкерного кирпича в нашей стране представлен импортной продукцией [19,20,184,185].

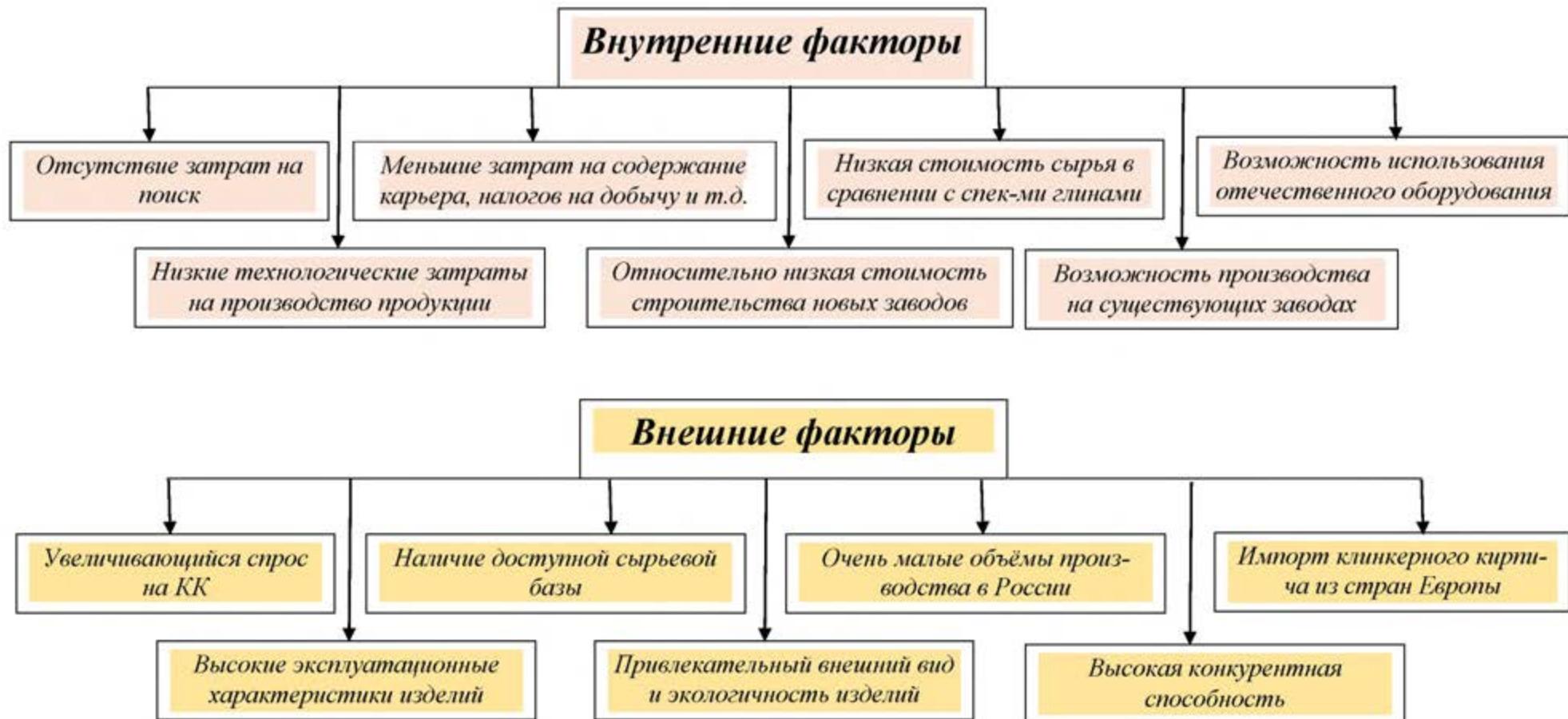


Рис. 5.7. Обоснование экономической целесообразности вовлечения аргиллитоподобных глин и аргиллитов для производства клинкерного кирпича

6. Строительство самого современного завода производительностью 30 млн. штук кирпича в год с сухой подготовкой сырья и компрессионным формированием изделий составит около 1200 млн. рублей. При этом около 800 млн. будет стоить всё технологическое оборудование массоподготовки и формовки, туннельная сушилка, туннельная печь с регулируемой средой обжига и обжиговые вагонетки с системой транспортировки. Важнейшие прогнозируемые технико-экономические показатели и финансовые результаты для примера приведены в таблице 5.2. Рассчитанная средняя себестоимость дорожного клинкерного кирпича составляет 10-12 рублей за штуку, стенового – 8-10 рублей. Расчетами доказана достаточная эффективность инвестиций. При достаточно высокой норме прибыли 80 %: рентабельность капитальных вложений составит – 13,2 %; срок окупаемости капитальных вложений – 5,8 года; уровень безубыточности 41 %; чистая прибыль 158 млн. р. (со второго года опрационной деятельности).

При реконструкции существующих предприятий затраты будут в разы меньше и соответственно экономические показатели будут ещё лучше.

Таким образом, проведённый анализ и сравнительная характеристика, показывает, что производство клинкерного кирпича на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов является экономически вполне обоснованным как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе. В сравнении с Маркинским кирпичным заводом, выпускающим лицевой керамический кирпич по технологии экструзионного формования при норме прибыли около 10-15 % и стоимости кирпича от 18 до 25 рублей за штуку производство клинкерного кирпича на основе АПГиА является экономически более привлекательным.

При этом надо иметь в виду, что долговечность клинкерного кирпича составляет десятки и сотни лет. Фасады зданий, облицованные клинкерным кирпичом, не требуют никаких ремонтных работ. Улицы и дороги, выложенные клинкерным кирпичом, могут многократно перекладываться при ремонте коммуникаций. В Европейских странах до сих пор эксплуатируются дороги, выложенные клинкерным кирпичом, которым более 100 лет. Это долгосрочный экономический эффект в масштабах страны.

Таблица 5.2 – Технико-экономические показатели

Показатели	Ед. изм.	Значение
Мощность предприятия, годовой выпуск продукции:		
– в натуральном выражении	тыс. усл. к.	30000
– в стоимостном выражении	тыс. р.	737845
Удельный расход на единицу мощности:		
– электроэнергии	кВт·ч	286
– газа природного	м ³	245,6
Общая численность работающих	чел.	43,5
в том числе основных производственных рабочих	чел.	24
Годовой выпуск продукции на одного работающего:		
– в натуральном выражении	тыс. усл. к.	689,7
– в стоимостном выражении	тыс. р.	16962
Годовой выпуск продукции на одного рабочего:		
– в натуральном выражении	тыс. усл. к.	789,5
– в стоимостном выражении	тыс. р.	19417
Трудоемкость производства единицы продукции	чел. · ч	3,09
Капитальные вложения – всего	тыс. р.	1194741
в том числе:		
– строительно-монтажные работы	тыс. р.	300000
– технологическое оборудование, инструмент, инвентарь	тыс. р.	786128
Удельные капитальные вложения	тыс. р.	39,83
Стоимость основных производственных фондов	тыс. р.	1086128
Себестоимость единицы продукции	р.	11579
Балансовая (валовая) прибыль	тыс. р.	219499
Чистая прибыль	тыс. р.	158026
Рентабельность, рассчитанная, как отношение:		
– валовой прибыли к затратам на годовой выпуск	%	63,2
– чистой прибыли к затратам на годовой выпуск	%	45,5
– чистой прибыли к выручке	%	25,3
– чистой прибыли к объему капитальных вложений	%	13,2
Срок окупаемости	лет	5,8
Уровень безубыточности	%	41

5.4. Выводы по главе 5

1. Результаты лабораторных и полузаводских испытаний, опыт промышленного внедрения позволили разработать несколько вариативных технологических схем производства клинкерного кирпича на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов. Предложенные технологические схемы предусматривают производство изделий всеми способами – экструзионное формование, «жёсткая» экструзия, компрессионное формование (полусухое прессование) и «мягкая» (ручная) формовка при полусухом и комбинированных способах подготовки сырьевых масс. Разработана и представлена общая вариативная технологическая схема производства клинкерного кирпича.

2. На основе лабораторных и полузаводских испытаний разработаны оптимальные режимы обжига изделий, в результате чего достигаются заданные свойства изделий при наименьших энергетических затратах.

3. Предложенные нами теоретические и технологические основы производства клинкерного кирпича на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов были подтверждены опытно-промышленными испытаниями, результатами внедрения и производственным опытом. На основе различных АПГиА получен КК, который вполне отвечает современным требованиям, требованиям Российской ГОСТов 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» и 32311-2012 «Кирпич керамический клинкерный для мощения», Белорусскому СТБ 1787-2007 «Ізгліа керамічна клінкерная. Тэхнічныя ўмовы», немецкому EN 771-1-2009 «Клинкерный кирпич». Производство клинкерного кирпича отвечает требованиям ГОСТ Р 55646-2013 «Ресурсосбережение. Производство кирпича и камня керамических. Руководство по применению наилучших доступных технологий повышения энергоэффективности и экологической результативности».

4. Проведённый анализ показал явную экономическую целесообразность вовлечения аргиллитоподобных глин и аргиллитов для производства клинкерного кирпича при строительстве новых и реконструкции существующих заводов, его высокую конкурентоспособность в сравнении с импортным клинкерным кирпичом, а также лицевым кирпичом пластического формования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведённой работы разработаны технологические принципы и доказана возможность производства стено- и дорожного клинкерного кирпича на основе аргиллитоподобных глин и аргиллитов с использованием энерго- и ресурсосберегающих технологий и базовых основ технологии керамики.

2. Установлено, что АПГиА обладают своеобразным химико-минералогическим составом, который характеризуется повышенными содержаниями Al_2O_3 – от 17 до 23 %, K_2O – от 2,5 до 4,3 %, оксидов железа – от 4 до 7 %, наличием каолинита и гидрослюд двух видов: изометричной и удлиненно-пластинчатой с постоянным присутствием хлорита, глауконита, кварца, плагиоклазов, и редко, в небольшом количестве монтмориллонита. Предложена классификация по содержанию Al_2O_3 : на полукислые, с содержанием от 14 до 21 %, и полуосновные с содержанием от 21 до 28 %.

3. Проведенные исследования позволили разделить АПГиА с учётом их добижиговых свойств на три группы по степени литификации – соответственно слаболитифицированные, среднелитифицированные и сильнолитифицированные и по степени размокаемости на 4 группы – медленоразмокающие, среднеразмокаящие, трудноразмокающие и неразмокающие. Определение грансостава АПГиА методами лазерной дифракции и седиментационным пипеточным методом показали, что первый метод является более объективным, а АПГиА в большинстве случаев относятся к группе грубодисперсного сырья.

4. Установлено, что АПГиА являются малочувствительным и в меньшей степени среднечувствительным к сушке сырьём, обладают низкой формовочной влажностью, небольшой воздушной усадкой и характеризуются невысокой пластичностью и связывающей способностью. Данные свойства зависят от степени измельчения сырья и являются благоприятными для технологии керамики. Формование изделий можно проводить любым из существующих способов.

5. Установлено, что на физико-механические свойства обожжённых изделий основное влияние оказывают 2 фактора: степень измельчения сырья и температура обжига. Прочность обожжённых образцов на основе АПГиА достаточна как

для стенового, так для дорожного клинкерного кирпича – $R_{сж}$ 60-180 МПа, $R_{изг}$ 20-40 МПа. Высокая прочность на изгиб обусловлена наличием удлинённо-пластинчатых гидрослюд и слюдистых минералов в составе АПГиА. Требуемое водопоглощение для стенового клинкерного кирпича (менее 6 %) достигается, в зависимости от степени измельчения, при температурах обжига 980-1060 °С, для дорожного клинкерного кирпича (менее 2,5 %) – 1050-1100 °С.

6. Выявлено, что более эффективными для снижения температуры обжига и усиления спекания являются плавни 1-го рода или «прямые» плавни, т.е. те, которые сами плавятся при низкой температуре. Это стеклобой, колеманит и другие аналогичные материалы. Плавни 2-го рода не оказывают значимого влияния на физико-механические свойства изделий до температур обжига 1050 °С. Главной причиной этого, на наш взгляд, является достаточно грубодисперсный состав измельчённого сырья для образования легкоплавких эвтектик.

7. Установлено, что пресспоршки на основе АПГиА обладают низкой формовочной влажностью. Оптимальные значения влажности пресспоршков для слаболитифицированных АПГиА колеблются в интервале 9-10 %, для среднелитифицированных – 8-9 %, для сильнолитифицированных – 7-8 %.

8. Установлено, что при производстве клинкерного кирпича на основе АПГиА более предпочтительным является способ компрессионного формования изделий. Определено, что обожжёные изделия компрессионного формования имеют прочность на 15-30 % выше и меньшее водопоглощение в сравнении с изделиями пластического формования, обожжённых при тех же температурах. Прочность образцов, обожжённых при температуре 1050 °С в зависимости от вида АПГиА и степени измельчения, составляет 60–160 МПа при сжатии, и 18-45 МПа при изгибе. Основными технологическими факторами при этом являются: степень измельчения сырья; формовочная влажность пресспоршка; давление прессования; количество добавки; температура обжига.

9. Выявлен механизм формирования состава черепка, характеризующегося наличием железистых разновидностей силлиманита, муллита, кордиерита, и микроструктуры черепка на основе АПГиА, что позволило прогнозировать получение

изделий с необходимыми свойствами. Выявлены особенности спекания, которое условно разделено нами на 2 структурных типа: 1-й тип – это спекание крупных частичек керамической массы, 2-й – это спекание мелких частичек, которые располагаются между крупными, с образованием округлых замкнутых пор.

10. Разработана вариативная технологическая схема производства клинкерного кирпича на основе АПГиА, которая предусматривает производство изделий всеми способами при полусухом и комбинированном способах подготовки сырьевых масс. Предложены оптимальные режимы обжига изделий, в результате чего достигаются заданные свойства при наименьших энергетических затратах. Проведённый анализ показал экономическую целесообразность вовлечения аргиллитоподобных глин и аргиллитов для производства клинкерного кирпича и его высокую конкурентоспособность в сравнении с аналогами.

Рекомендации по использованию результатов работы. Результаты диссертационного исследования рекомендованы для внедрения в промышленность строительной керамики, при проектировании и строительстве новых предприятий, при поисках новых и переоценке существующих сырьевых ресурсов для производства клинкерного кирпича и других изделий стенной керамики.

Перспективы дальнейшей разработки темы. На основании полученных результатов можно выделить следующие перспективные направления по данной теме: оценка техногенного сырья угольного ряда для производства клинкерного кирпича; поиск новых добавочных материалов (плавней, минерализаторов и т.д.) для снижения себестоимости клинкерного кирпича; поиск добавочных материалов и технологических приёмов для расширения цветовой палитры; работы по использованию аргиллитоподобных глин и аргиллитов в качестве добавочных материалов для улучшения качества выпускаемых изделий строительной керамики различного назначения; исследование аргиллитоподобных глин и аргиллитов для производства керамической черепицы, фасадных плит, высокопрочного лицевого кирпича.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Езерский, В. А. Клинкер. Технология и свойства / В.А. Езерский // Строительные материалы. – 2011. – № 4. – С. 79-81.
2. Августиник, А.И. Керамика / А.И. Августиник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
3. Лапунова, К.А. Исторические аспекты дизайна изделий стеновой керамики / К.А. Лапунова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2010. – №1(12). – С. 89-94.
4. Салахов, А.М. Керамика вокруг нас / А.М. Салахов, Р.А. Салахова. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2008. – 156 с.
5. Лысенко, Е.И. Технология керамических материалов и изделий / Е.И. Лысенко, А.В. Козлов. – Ростов-на/Д.: РГСУ, 1998. – 126 с.
6. Гинзбург В.П. Керамика в архитектуре / В.П. Гинзбург. – М.: Стройиздат, 1983. – 200 с.
7. Сайбулатов, С.Ж. Производство керамического кирпича / С.Ж. Сайбулатов. – М.: Стройиздат, 1989. – 201 с.
8. Салахов, А.М. Керамика для строителей и архитекторов / А.М. Салахов. – Казань: «Парадигма», 2009. – 296 с.
9. Jean, Sigg. Les produits de terre cuite. Editions SEPTIMA-Paris. / S. Jean, 1991. – 494 p.
10. Acocela, Alfonso. Tetti in laterizio / A. Acocela. – Edizioni LATERCONSULT. Roma, 1994. – 520 p.
11. James, W.P. Campbell. Brick world history / W. James. – Thames & Hudson Ltd, London. 2003. 320 p.
12. Кирпич [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://usadba.guru/kirpich/klinkernyy-kirpich.html/2014>.
13. Гаврилов, А.В. Краткий обзор истории, состояния и перспектив рынка клинкерного кирпича в России /А.В. Гаврилов, Г.И. Гринфельд // Строительные материалы. – 2013. – № 4. – С. 20-22.

14. Первая в России линия по производству клинкерного кирпича готова к промышленной эксплуатации // Строительные материалы. – 2014. – № 3. – С. 68-70.
15. Корепанова, В.Ф. Производство клинкерного кирпича на Никольском кирпичном заводе Группы ЛСР / В.Ф. Корепанова, Г.И. Гринфельд // Строительные материалы. – 2014. – № 4. С. – 10-13.
16. ООО «Эко Клинкер» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ecoclinker.ru/about/>
17. ООО «Дубенский кирпичный завод» – новый успешный проект бизнес-единицы «КЕЛЛЕР ХЦВ» (KELLER H.C.W.) // Строительные материалы. – 2015. – № 4. – С. 38-42.
18. ООО «ЛСР» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://lsrcstena.ru/>
19. Семёнов, А.А. О состоянии отечественного рынка керамических стеновых материалов / А.А. Семёнов // Строительные материалы. – 2016. – № 8. С. 9-14.
20. Саенко, Э.Г. Возможности фасадного клинкерного кирпича марки «ЛСР» в замещении импорта / Э.Г. Саенко, В.Ф. Корепанова, Г.И. Гринфельд // Строительные материалы. – 2016. – № 4. – С. 60-63.
21. ГОСТ 474-90 «Кирпич кислотоупорный. Технические условия». – М.: Стандартинформ, 1990. – 5 с.
22. ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия». – М.: Стандартинформ, 2012. – 40 с.
23. ГОСТ 32311-2012 «Кирпич керамический клинкерный для мощения». – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.
24. EN 771-1-2009. СТБ 1787-2007 «Кирпич керамический клинкерный. Технические условия». – Минск.: Госстандарт, 2010. – 90 с.
25. ГОСТ 379-2015 «Кирпич, камни, блоки и плиты перегородочные силикатные. Общие технические условия». – М.: Стандартинформ, 2015. – 24 с.
26. ГОСТ 17608-91 «Плиты бетонные тротуарные. Технические условия». – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 20 с.

27. СТБ 1787-2007 «Кирпич керамический клинкерный. Технические условия». – Минск.: Госстандарт, 2007. – 7 с.
28. Золотарский, А.З. Производство керамического кирпича / А.З. Золотарский, Е.Ш. Шейман. – М.: «ВШ», 1989. – 264 с.
29. Мороз, И.И. Технология строительной керамики / И.И. Мороз. – Киев: Вища школа, 1980. – 384 с.
30. Кондратенко, В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства / В.А. Кондратенко. – М.: Композит, 2005. – 509 с.
31. Рохваргер, Е.Л. Строительная керамика. Справочник / Е.Л. Рохваргер, И.И. Архипов, М.С. Белопольский, Н.С. Белостоцкая. – М.: Стройиздат, 1976. – 493 с.
32. ОСТ 21-78-88 «Сырье глинистое (горные породы) для производства керамических кирпича и камней. Технические требования. Методы испытаний». – М.: ВНИИСтром, 1988. – 59 с.
33. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Глинистые породы. – М.: МПР, 2007. 37 с.
34. Методика испытания глинистого сырья для производства обыкновенного и пустотелого кирпича, пустотелых керамических камней и дренажных труб. – М.: ВНИИСтром, 1985. – 92 с.
35. Гузман, И.Я. Практикум по технологии керамики / И.Я. Гузман. – М: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с.
36. Полубояринов, Д.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский. – М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1972. – 352 с.
37. ГОСТ 9169-75 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация». – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 6 с.
38. ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний». – М.: «Стандартинформ». – 2015. – 43 с.

39. Салахов, А.М. Клинкерная керамика: от лаборатории к промышленному производству / А.М. Салахов, Г.Р. Фасеева, Б.И. Гизатуллин, Н.М. Лядов, Н.В. Балтакова // Строительные материалы. – 2011. – № 4. – С. 60-62.
40. Гузман, П.Я. Химическая технология керамики / П.Я. Гузман. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
41. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери // – М.: Стройиздат, 1967. – 500 с.
42. ГОСТ Р 55646-2013 «Ресурсосбережение. Производство кирпича и камня керамических. Руководство по применению наилучших доступных технологий повышения энергоэффективности и экологической результативности». – М.: «Стандартинформ». – 2014. – 15 с.
43. Гаврилов, В.П. Общая и историческая геология и геология СССР / В.П. Гаврилов. – М.: «Недра», 1989. – 496 с.
44. Горбачев, В.Ф. Минеральное сырье. Сырье керамическое Справочник / В.Ф. Горбачев, В.М. Гонюх, А.В. Корнилов. – М.: ЗАО «Геоинформарк», 1999. – 20 с.
45. Жданов, Ю.А. Природные ресурсы и производительные силы Северного Кавказа / Ю.А. Жданов, Н.Г. Родзянко, И.Т. Серебрякова. – Ростов н/Д.: СКНЦ ВШ, Изд-во Рост. ун-та, 1978. – 287 с.
46. Бойко, Н.И. Прогнозирование неметаллических полезных ископаемых на Северном Кавказе / Н.И. Бойко, В.И. Седлецкий, Б.В. Талпа. – Ростов н/Д.: Изд-во Рост. ун-та, 1986. – 256 с.
47. Пушкарский, Е.М. Справочник по месторождениям полезных ископаемых Ростовской области. Часть II / Е.М. Пушкарский, И.В. Голиков-Заволженский, В.И. Белявский. – Ростов н/Д.: Изд-во Рост. ун-та, 1992. – 192 с.
48. Лопатников, М.И. Минерально-сыревая база керамической промышленности России / М.И. Лопатников // «Строительные материалы». – 2004. – № 2. – С. 36-38.
49. Гуров, Н.Г. Расширение сырьевой базы для производства высококачественной стеновой керамики / Н.Г. Гуров, Н.Н. Иванов, Л.В. Котлярова // «Строительные материалы». – 2007. – № 4. – С. 62-64.

50. Логвиненко, Н.В. Петрография осадочных пород / Н.В. Логвиненко. – М.: ВИИ, 1984. – 450 с.
51. Гончаров, Ю.И. Сыревые материалы силикатной промышленности / Ю.И. Гончаров. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2009. – 124 с.
52. Ашмарин, Г.Д. Расширение сырьевой базы – важный фактор развития отрасли керамических стеновых материалов / Г.Д. Ашмарин, А.Н. Ливада // Строительные материалы. – 2008. – № 4. – С. 22-23.
53. Абдрахимов, Д.В. Керамический кирпич из отходов производств без применения традиционных природных материалов / Д.В. Абдрахимов, П.Г. Комохов, А.В. Абдрахимов и др. // Строительные материалы. – 2002. – № 8. – С. 26-27.
54. Столбоушкин, А.Ю., Стороженко Г.И. Отходы углеобогащения как сырьевая и энергетическая база заводов керамических стеновых материалов / А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Стороженко // Строительные материалы. – 2011. – № 4. – С. 43-46.
55. Столбоушкин, А.Ю. Стеновые керамические материалы матричной структуры на основе обогащения отходов углистых аргиллитов / А.Ю. Столбоушкин // Известия вузов. Строительство. – 2013. – № 2-3. – С. 28-36.
56. Кара-сал, Б.К. Получение керамического стенового материала из вскрытых пород углеобогащения / Б.К. Кара-сал, В.И. Котельников, Т.В. Сапелкина // Естественные и технические науки. – 2015. – № 2. – С. 160-163.
57. Горбачёв, Б.Ф. Состояние и возможные пути развития сырьевой базы каолинов, оgneупорных и тугоплавких глин в Российской Федерации / Б.Ф. Горбачёв, Е.В. Красникова // Строительные материалы. – 2015. – № 4. – С. 6-17.
58. Семёнов, А.Ю. Поисковые и оценочные работы на оgneупорные и тугоплавкие глины в северных частях Центрального и Приволжского ФО / А.Ю. Семёнов // Разведка и охрана недр. – 2014. – № 2. – С. 13-17.
59. Вакалова, Т.В. Рациональное использование природного и техногенного сырья в керамических технологиях / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 58-61.

60. Гурьева, В.А. Строительная керамика на основе композиции техногенного серпентинитового сырья и низкосортных глин / В.А Гурьева, В.В. Прокофьева // Строительные материалы. – 2012. – № 8. – С. 20-21.
61. Гурьева, В.А. Магнезиальное техногенное сырье в производстве строительных керамических материалов / В.А. Гурьева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура Челябинск: ГОУ ВПО «ЮУрГУ». – 2013. – том. 13 – № 1. – С. 45-48.
62. Морозова, С.В. Клинкерный кирпич на основе легкоплавких полиминеральных и цеолитсодержащих глин / С.В. Морозова, Е.Н. Пермяков, А.В. Корнилов, А.А. Шинкарев // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 5. – С. 17-21
63. Мустафин, Н.Р. Клинкерный кирпич из легкоплавких глинистых пород и техногенных отходов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Мустафин Наиль Рашитович. – Красково, 2006. – 128 с.
64. Соловьева, О.В. Использование в кирпичном производстве глин с включениями карбонатных пород / О.В. Соловьева, И.В. Смирнова. – М.: Промстройиздат, 1957. – 80 с.
65. Мороз, Б.И. Влияние мела на образование кристаллических фаз из глинистых минералов и полимерных глин / Б.И. Мороз // Стекло и керамика. – 1978. – № 4. – С. 23-25.
66. Альперович, И.А. Лицевой керамический кирпич объемного окрашивания в современной архитектуре / И.А. Альперович, А.В. Смирнов // Строительные материалы. – 1990. – № 12. – С. 4-6.
67. Альперович, И.А. Эффективность производства лицевого кирпича объемного окрашивания на основе легкоплавкой глины и тонкодисперсного мела / И.А. Альперович, В.П. Варламов, Н.Г. Перадзе // Строительные материалы. – 1991. – № 9. – С. 6-7.
68. Альперович, И.А. Внедрение технологии производства лицевого кирпича объемного окрашивания / И.А. Альперович // Строительные материалы. – 1993. – № 1. – С. 2-4.

69. Альперович, И.А. Новое в технологии лицевого керамического кирпича объемного окрашивания / И.А. Альперович // Строительные материалы. – 1993. – № 7. – С. 5-9.
70. Яценко, Н.Д. Научные основы ресурсосберегающих технологий стеновой и облицовочной керамики и управление ее свойствами: дисс. д-ра. техн. наук: 05.23.05 / Яценко Наталья Дмитриевна. – Ростов-на-Дону, 2015. – 364 с.
71. Yatsenko, N.D. Intensification of sintering of calcium-bearing ceramic / N.D. Yatsenko, N.A. Vil'bitskaya, V.P. Rat'kova, S.P. Golovanova, A.P. Zubekhin //Glass and Ceramics. – 2000. – Т. 57. – С. 318-321.
72. Вильбицкая, Н.А. Особенности формирования кристаллических фаз в высококальциевой керамике / Н.А. Вильбицкая, С.П. Голованова, А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2001. – № 4. – С. 87.
73. Vil'bitskaya, N.A. Intensification of sintering of ceramic tiles using high-calcium waste products and lithium-containing mineralizers / N.A. Vil'bitskaya, S.P. Golovanova, A.P. Zubekhin, N.D. Yatsenko //Glass and Ceramics. – 2002. – № 4. – С. 21-26.
74. Яценко, Н.Д. Использование комплексного минерализатора в интенсификации спекания высококальциевых масс / Н.Д. Яценко Н.А. Вильбицкая, С.П. Голованова, А.П. Зубехин, М.С. Липкин // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. техн. науки. – 2002. – № 2. – С. 93-96.
75. Yatsenko, N.D. Use of chemical water purification waste from power plants and mines in ceramic production / N.D. Yatsenko, V.P. Rat'kova // Glass and Ceramics. – 2004. – Т. 61. – № 7-8. – С. 240-242.
76. Зубехин, А.П. Влияние химического и фазового состава на цвет керамического кирпича / А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко, Е.В. Филагова, В.И. Боляк, К.А. Веревкин // Строительные материалы. – 2008. – № 4. – С. 31-33.
77. Соков, В.Н. Лабораторный практикум по технологии, отделочных, теплоизоляционных и гидроизоляционных материалов / В.Н. Соков, Ю.В. Лабзина, Г.П. Федосеев // – М.: «ВШ», 1991. – 112 с.

78. Филатова, Е.В. Технология производства декоративного керамического кирпича: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Филатова Екатерина Владимировна. – Ростов н/Д, 2004. – 144 с.
79. Крупа, А.А. Химическая технология керамических материалов / А.А. Крупа, В.С. Городов. – Киев.: ВШ. – 1990. – 399 с.
80. Юшкевич М.О. Технология керамики / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. – М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1969. – 351 с.
81. Кашкаев И.С. Производство лицевых керамических изделий / И.С. Кашкаев, И.А. Никитин, Н.Н. Володина. – М.: Стройиздат, 1977. – 176 с.
82. Мороз И.И. Технология строительной керамики / И.И. Мороз. – Киев: Вища школа, 1980. – 384 с.
83. Акунова, Л.Ф. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий // Л.Ф. Акунова, С.З. Приблуда. – М.: Феникс, 1979. – 165 с.
84. Акунова, Л.Ф. Технология производства и декорирование художественных керамических изделий // Л.Ф. Акунова, В.А. Крапивин. – М.: Дом, 1984. – 97 с.
85. Дулевский красочный завод» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dkz.ru/prpzh01>
86. ООО «Нефтегазхимкомплект» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.iodine.ru/index.php?p=shop&show=showdetail&fid=90-000-000&categ=102&parent=34&navop=34&area=1&yclid=5949083433662315689>
87. Китайская компания. Пигменты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://russian.alibaba.com/goods/iron-oxide-pigment-for-brick.html>
88. «Ярославский пигмент» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://yarpigment.ru/folders/kirpich>
89. ООО «Нефтегазхимкомплект» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://bizorg.su/oksidy-margantsa-r/p3691-trioksid-margantsa-colorok-pigment-dlya-shokoladnogo-kirpicha>

90. ООО «Нефтегазхимкомплект» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.oilgaschemco.ru/goods/17232533trioxid_margantsa_color_k_s_pigment_dl_ya_proizvodstva_shokoladnogo_kirpicha
91. Использование марганцевой руды для изготовления цветного кирпича // Пром-сть строит., материалов. Сер. Пром-сть керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. – М.: ЦНИИЭстром, 1965. – Вып. 2. – С. 19-23.
92. Окрашивание кирпича двуокисью марганца. РЖ «Химия». – М.: ВИНИТИ, 1965. – 19 с. – № М64.
93. Мухамеджанова, М.Т. Керамические массы с отходами цветной металлургии / М.Т. Мухамеджанова, А.П. Иркаходжаева // Стекло и керамика. – 1994. – . № 5-6. – С. 41-43.
94. Мойсов, Г.Л. Разработка универсальных добавок для объёмного окрашивания керамических изделий: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Мойсов Георгий Леонидович. – Ставрополь, 2003. – 24 с.
95. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: «ВШ», 1988. – 400 с.
96. Дудеров, И.Г. Общая технология силикатов / И.Г. Дудеров, Г.М. Матвеев, В.Б. Суханова. – М.: Стройиздат, 1987. – 560 с.
97. Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1967. – 363 с.
98. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов–Петросян. – М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1984. – 308 с.
99. Черняк, Л.Н. Структура образования и свойства глинистых систем с минерализаторами / Л.Н.Черняк, Г.З. Комский, А.В. Хрундже // Стекло и керамика. – 1980. – № 12. – С. 13-15.
100. Тихи, О. Обжиг керамики / Пер с чеш. В.П. Поддубного; под ред. Л.В. Соколовой. – М.: Стройиздат, 1988. – 344 с.
101. Зальманг, Г. Физико-химические основы керамики. / Пер. с нем. Г.М. Матвеева; под ред. П.П. Будникова. – М.: Госстройиздат, 1959. – 396 с.

102. Третьяков, Ю.Ф. Твердофазовые реакции / Ю.Ф. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
103. Bulens, M. Clay and clay minerals / M. Bulens, B. Delmon // Trans. Brit. Ceram. Soc. Bull. – 1977. – Vol. 25. – №4. – P. 271-277.
104. Chandhuri, S.P. Clay minerals / S.P. Chandhuri // Trans. Brit. Ceram. Soc. Bull, 1977. – Vol. 76. – №5. – P. 113-120.
105. Гончаров, Ю.И. Влияние добавок AlF_3 , B_2O_3 и каолинита на скорость образования муллита из оксидов / Ю.И. Гончаров, Г.Т. Остапенко, Л.И. Горогоцкая, Л.П. Тимошкова. – Стекло и керамика. – 2001. – №12. – С. 23-26.
106. Verdés [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<http://www.verdes.com/portada-mostra-0-ru.htm>
107. Берман, Р.З. Использование жесткого формования – метод реконструкции кирпичных заводов / Р.З. Берман // Строительные материалы. – 1995. – № 5. – С. 25-26.
108. Берман, Р.З. Кирпичные панели заводского изготовления в современном строительстве. Опыт США, Канады, Австралии / Р.З. Берман // Строительные материалы. 1996. № 6. – С. 16-17.
109. Хавкин, А.Я., Берман Р.З. Кирпичные заводы малой мощности с применением технологии «жесткой» экструзии / А.Я. Хавкин, Р.З. Берман // Строительные материалы. – 2000. – № 4. – С. 18-19.
110. Сайт фирмы Haendle [Электронный ресурс]. - Режим доступа:
<http://www.haendle.com/>
111. Сайт фирмы The Steele Group [Электронный ресурс]. - Режим доступа:
<http://www.jcsteele.com/>
112. Frank Handle (Ed.). Extrusion in Ceramics. – Berlin: Publ. «Springer», 2007. – 470 p.
113. Лундина, М.Г. Производство кирпича методом полусухого прессования / М.Г. Лундина, П.И. Берштейн, Г.С. Блох. – М.: Госстройиздат, 1958. – 164 с.

114. Карклит, А.К. Производство огнеупоров полусухим способом / А.К. Карклит, А.П Ларин, С.А. Лосев, В.В. Берниковский. – М.: Металлургия, 1981. – 320 с.
115. Попильский, Р.Я., Пивинский О.Е. Прессование порошковых керамических масс / Р.Я. Попильский, О.Е.Пивинский. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
116. Ашмарин, Г.Д. «Производство керамических стеновых изделий методом полусухого прессования» / Г.Д. Ашмарин. – М.: ВНИИЭСМ, 1990. – 56 с.
117. Ашмарин, Г.Д., Теоретические основы и пути совершенствования технологии компрессионного формования керамических стеновых материалов / Г.Д. Ашмарин, В.Г. Ласточкин, В.В. Курносов // Строительные материалы. – 2009. – № 4. – С. 26-29.
118. Таразевич, Б.П. Оптимальные варианты производства кирпича / Б.П. Таразевич // Строительные материалы. – 1983. – № 10. – С. 2-5.
119. Быкова, А.Ф. О выборе технологии производства керамических масс / А.Ф. Быкова, С.П. Ничипоренко, В.В. Хилько. – К.: Наук.думка, 1980 – 52 с.
120. Сайт НПП «Канон» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.canonpress.ru/>
121. Сайт фирмы De Boer [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.deboermachines.nl
122. Временное руководство по проектированию предприятий по производству кирпича и керамических камней. Нормы технологического проектирования. М.: Союзгипростром, 1989. – 96 с.
123. Садунас, А.С. Восстановительно-окислительный обжиг строительной керамики и его значение: автореф. дисс. ... докт. техн. наук: 05.23.05/ Садунас А.С. – Л., 1971. – 35 с.
124. Шлыков, А.В. Исследование механизма и кинетики важнейших физико-химических процессов происходящих при обжиге керамических материалов. / А.В. Шлыков. – М.: ВНИИстром, 1963. – 162 с.

125. Moriyoshi Y. Обжиг керамики / Y Moriyoshi., Tkayasu J. // Karaky koraky. – 1980. – 44. – № 9. – Р. 528-533.
126. Krause, E. Technologie der Keramik Verlag. für Bauwesen / Eberhard Krause. – Berlin, 1988. – 264 p.
127. Litvan, G. Determination of the firing temperature of clay brick / G. Litvan. – «Amer. ceram. soc. bull.» – 1987. – 63. – № 4. – Р. 617-627.
128. Икума, Я. Фундаментальная теория спекания / Я. Икума. – «Core dzeire. Erg. Mater. – 1982. – 35. – № 16. – Р. 24-59.
129. Muñoz, Velasco P. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material / M. Velasco, M. Ortíz, M. Giró, M. Velasco L. // Construction and Building materials. – 2014. – Vol. 63. – Р. 97-107.
130. Павлов, В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
131. Кара-сал, Б.К. Керамические строительные материалы, полученные обжигом при пониженном давлении: технология, структура и свойства: дисс. ... докт. техн. наук: 05.23.05 / Кара-сал Борис Комбуевич. – Новосибирск, 2006. – 305 с.
132. Ласточкин, В. Г. Технология керамического кирпича компрессионного формования с сокращенным циклом термической обработки: дисс. ... канд.. техн. наук: 05.23.05 / Ласточкин Валерьян Геннадьевич. – Ростов н/Д, 2013. – 158 с.
133. Верёвкин, К.А. Керамический лицевой кирпич на основе высокожелезистых глин редукционного обжига: дисс. ... канд.. техн. наук: 05.23.05 / Верёвкин Константин Александрович. – Ростов н/Д, 2013. – 113 с.
134. Блох, Л.С. Восстановительно-окислительный потенциал газовой среды при обжиге стеновой керамики / Л.С. Блох // Строительные материалы. – 1985. – № 4. – С. 28-29.
135. Этимологический словарь русского языка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://evartist.narod.ru/text15/007.htm>
136. Котляр, А.В. Камневидные глинистые породы Восточного Донбасса перспективное сырье для производства стеновой керамики / А.В. Котляр, Б.В. Талпа // Сборник трудов научной конференции студентов и молодых ученых с

международным участием «Актуальные проблемы наук о Земле», Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ. – 2015. – С. 49-51.

137. Котляр, А.В. Особенности аргиллитоподобных глин юга России как сырья для производства клинкерного кирпича / А.В. Котляр, Б.В. Талла // Сборник трудов научной конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Актуальные проблемы наук о Земле». Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ – 2015. – С. 51-53.

138. Котляр, В.Д. Особенности камневидных глинистых пород Восточного Донбасса как сырья для производства стеновой керамики / В.Д. Котляр, А.В. Козлов, А.В. Котляр, Ю.В. Терёхина // Вестник МГСУ. – 2014. – № 10. – С. 95-105.

139. Талла, Б.В. Минерально-сырьевая база литифицированных глинистых пород Юга России для производства строительной керамики / Б.В. Талла, А.В. Котляр // Строительные материалы. – 2015. – № 4. – С. 31-33.

140. Котляр, В.Д. Методика испытаний камневидного сырья для производства стеновых изделий компрессионного формования / В.Д. Котляр, Ю.В. Терёхина, А.В. Котляр // Строительные материалы. – 2014. – № 4. С. – 24-27.

141. Хмелевцов, А.А. Условия формирования и специфические свойства аргиллитоподобных глин района г. Большой Сочи / А.А. Хмелевцов // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». 2010. № 3. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru>. Дата обращения 11.11.2016 г.

142. Осипов, В.И. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств / В.И. Осипов, В.Н. Соколов В.Н. – М.: ГЕОС, 2013. – 576 с.

143. Гипич, Л.В. Особенности вещественного состава отвальных пород шахт Восточного Донбасса и новые направления их использования: дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.11 / Гипич Лариса Викторовна. – Ростов н/Д, 1998. – 162 с.

144. Котляр, А.В. Технологические свойства аргиллитоподобных глин при производстве клинкерного кирпича / А.В. Котляр // Вестник ТГАСУ. – 2016. – № 2 (55). – С. 164-175.

145. Котляр, А.В. Классификация камнеподобного глинистого сырья по степени размокаемости. Сборник материалов XVII Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства, строительной

индустрии и промышленности» / А.В. Котляр, А.В. Козлов // Тула. – 2016. – С. 79-80.

146. Петтиджон, Ф. Дж. Осадочные породы (перевод с англ.) / Ф. Петтиджон. – М.: Недра, 1981. – 752 с.
147. Осипов, В.И. Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
148. Хмелевцов, А.А. Инженерно-геологические свойства аргиллитоподобных глин сочинской свиты и их влияние на условия строительства в городе Сочи: дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.08 / Хмелевцов Андрей Андреевич. – Ростов-на-Дону, 2014. – 157 с.
149. Талпа, Б.В. Литология мезозойско-кайнозойских глинистых отложений центральной части Северного Кавказа в связи с прогнозированием глинистого сырья: дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.21 / Талпа Борис Васильевич. – Ростов-на-Дону. – 1980. – 253 с.
150. Байков, А.А. Реликтовые глины в нижне-среднеюрских аргиллитах Северо-Западного Кавказа / А.А. Байков, Б.В. Талпа // В сб. Актуальные проблемы региональной геологии, литологии и минерагении. Ростов-на-Дону: ООО «ЦВВР». – 2005. – С 5-14.
151. Холодов, В.Н. Геохимия осадочного процесса / В.Н. Холодов. – М.: ГЕОС, 2006. – 608 с.
152. Фролов, В.Т. Литология. Книга 2. / В.Т. Фролов. – М.: МГУ, 1993. – 432 с.
153. Котельников, Д.Д. Глинистые минералы осадочных пород / Д.Д. Котельников, А.И. Конюхов. – М.: Недра, 1986. – 247 с.
154. Котляр, А.В. Генезис и общая характеристика аргиллитоподобных глин как сырья для производства клинкерного кирпича / А.В. Котляр // Вестник Тувинского государственного университета. – 2016. – № 3. – С. 14-21.
155. Котляр, А.В. Особенности химического состава аргиллитоподобных глин и аргиллитов / А.В. Котляр, Б.В. Талпа, Я.В. Лазарева // Строительные материалы. – 2016. – № 4. – С. 10-13.

156. Терёхина, Ю.В. Минералого-технологические особенности литифицированных глинистых пород и перспективы их использования в качестве сырья для производства строительной керамики / Ю.В. Терёхина, Б.В. Талпа, А.В. Котляр // Строительные материалы. – 2017. – № 4. – С. 8-10.
157. Геолого-экономическая и аналитико-технологическая оценка минерально-сырьевых ресурсов неметаллических полезных ископаемых Южного федерального округа с разработкой программы и рекомендаций по геологическому изучению и реализации инвестиционного потенциала региона: отчёт о НИР. – Казань: ФГУП ЦНИИгеолнеруд, 2007. – 826 с.
158. Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии Ростовской области. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.doncomeco.ru>. Дата обращения 11.07.2016 г.
159. Котляр, А.В. Типы месторождений камнеподобного глинистого сырья / А.В. Котляр, Я.В. Лазарева // Сборник материалов XVII Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства, строительной индустрии и промышленности», Тула. – 2016. – С. 80-81.
160. Онацкий, С.П. Производство керамзита / С.П. Онацкий. – М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1971. – 312 с.
161. Зубехин, А.П. Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А.П. Зубехин, В.И. Страхов, В.Г. Чеховский // – С.-П.: ООО «Синтез», 1995. – 191 с.
162. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М.: ГНТИ литературы по геологии и охране недр, 1957. – 868 с.
163. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – М.: Наука, 1976. – 271 с.
164. Кузнецов, В.Г. Литология. Осадочные породы и их изучение / В.Г. Кузнецов. – М.: Недра, 2007. – 511 с.
165. Иванов, В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина и др. – Л.: Недра, 1974. – 400 с.
166. Берг, Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – М.: изд. АН СССР, 1961. – 239 с.

167. Столбоушкин, А.Ю. Стеновые керамические материалы матричной структуры на основе неспекающегося малопластичного техногенного и природного сырья: дисс. ... докт. техн. наук: 05.23.05 / Столбоушкин Андрей Юрьевич. – Томск, 2015. – 395 с.
168. Адлер, Ю.П., Планирование эксперимента при помощи оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1971. – 216 с.
169. Шмойлова, Р.А. Теория статистики: Учебник для вузов / Р.А. Шмойлова. – М.: Финансы и статистика, 1996. – 412 с.
170. Браунли, К. Статистическая теория и методология в науке и технике. Пер. с англ. Никулина М.С. под ред. Большева Л.Н. / К. Браунли. – М: Наука, 1977 – 407 с.
171. Пермяков Е.Н. Влияние структурных и кристаллохимических особенностей монтмориллонита на технологические свойства бентонитовых и полиминеральных глин: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Пермяков Евгений Николаевич. – Казань, 2005. – 126 с.
172. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям. Комплексное предотвращение и контроль загрязнения окружающей среды. Производство керамических изделий. Труды института по исследованию перспективных технологий ЕС. – Брюссель. – 2007. – 272 с.
173. Федотов, Г.Н. Физико-химические основы различий седиментометрического и лазерно-дифракционного методов определения гранулометрического состава почв / Г.Н. Федотов, Е.В. Шеин, В.И. Путляев и др. // Почвоведение. – 2007. – № 3. С. 310-317.
174. Блохин, А.Н. Оценка применения метода лазерной дифрактометрии в определении гранулометрического состава почв / А.Н. Блохин, С.П. Кулижский // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2009. – № 1. – С. 37-43.
175. Кулижский, С.П. Сравнение методов седиментометрии лазерной дифрактометрии при определении гранулометрического состава почв естественных и техногенных ландшафтов / С.П. Кулижский, Н.Г. Коронатова, С.Ю. Артымук и

др. // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2010. – № 4(12). – С. 21 – 31.

176. Котляр, В.Д. Особенности гранулометрического состава камнеподобного глинистого сырья, определяемого методом лазерной дифракции / В.Д. Котляр, А.В. Козлов, А.В. Котляр // Стекло и керамика. – 2017. – № 4. – С. 21-27.

177. Lagaly, G. Colloid clay science / G. Lagaly // Handbook of Clay Science. V. 1. Developmentsin Clay Science. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – Р. 141-245.

178. Козлов, А.В. Конструкционно-теплоизоляционный бетон на обжиговой связке из сланцев и опок: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Козлов Александр Владимирович. – Ростов-на-Дону, 1990. – 186 с.

179. Михалкович, Л.Н. Улучшение качества кирпича введением отходов дробления глинистых сланцев / Л.Н. Михалкович, Ю.И. Гольцов, В.П. Чернило и др. // Строительные материалы. – 1976. – № 8. – С. 8-9.

180. Кичрайло, О.В. Керамические литийалюмосиликатные материалы для термостойких изделий хозяйственного назначения: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Кичрайло Ольга Владимировна. – Минск, 2016. – 128 с.

181. Кичрайло, О. В. Влияние добавок колеманита на спекание, свойства и микроструктуру сподуменовой термостойкой керамики / О. В. Кичрайло, И. А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2011. – № 2. – С. 20-24.

182. ГОСТ Р 52233–204 «Тара стеклянная. Стеклобой. Общие технические условия». – М.: Издательство стандартов, 2004. – 8 с.

183. Попильский, Р.Я., Прессование керамических порошков / Р.Я. Попильский, Ф.В. Кондрашов – М.: «Металлургия», 1968. – 272 с.

184. Семёнов, А.А. Российский рынок керамических стеновых материалов в 2016 году / А.А. Семёнов // Строительные материалы. – 2017. – № 4. – С. 4-5.

185. ООО «ГС-Эксперт». Рынок клинкерного кирпича в РФ: 2014-2016 и прогноз до 2019 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.gs-expert.ru/reports/new/2017/05/15/rynok-klinkernogo-kirpicha-v-rf-2014-2016-i-prognoz-do-2019-g-.html>.



ООО "ТАНДЕМ-ВП"

ИНН 6150033221 КПП 615001001 ОКВЭД 51.70 ОКПО 55519628

Р/сч 4070281070003000092 в Новочеркасске филиале ОАО «ФОНДСЕРВИСБАНКА»

К/сч 3010181020000000212 БИК 046043212

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Тандем -ВП»
Холодилов П.М.

«26» 12 2017 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ научно-технической разработки

Настоящий акт составлен о том, что результаты исследований по получению стенового и дорожного клинкерного кирпича, проведенных на кафедре «Строительные материалы» Донского государственного технического университета Котляром А.В. внедрены на кирпичном заводе ООО «Тандем-ВП» в г. Новочеркасске.

В настоящее время на кирпичном заводе ООО «Тандем-ВП» осуществляется выпуск около 30 видов стенового клинкерного кирпича, а также периодический выпуск дорожного клинкерного кирпича. В настоящее время на предприятии работает 3 технологические линии. В качестве сырья используются аргиллитоподобные глины и аргиллиты Ростовской области. Технологические схемы производства (мягкая формовка, компрессионное и пластическое формование) разработаны по рекомендациям Котляра А.В. Характеристики выпускаемого кирпича и технологические параметры производства приведены ниже.

Вид изделий	Способ производ- ства	Основные параметры производства			Прочность изделий, МПа	Водопо- глоще- ние, %	Морозо- стойкость, циклы
		T _{обж.} , °C	t _{обж.} , ч	d _k , мм			
Стеновой полнотелый	Пластиче- ский	1020	50	0,0-0,6	R _{скж.} – 47,1 R _{изг.} – 18,7	4,7	100
Стеновой полнотелый	Мягкая формовка	1020	50	0,0-0,4	R _{скж.} – 65,9 R _{изг.} – 22,3	3,5	150
Стеновой пустотелый	Пластиче- ский	1020	48	0,0-0,6	R _{скж.} – 35,1 R _{изг.} – 12,4	4,9	125
Стеновой ригельный	Мягкая формовка	1040	54	0,0-0,4	R _{изг.} – 20,7	4,0	150
Дорожный полнотелый	Пластиче- ский	1050 + добавка	56	0,0-0,3	R _{изг.} – 25,6	2,1	200
Дорожный полнотелый	Компресси- онный	1050 + добавка	56	0,0-0,3	R _{изг.} – 29,2	1,5	300

Примечания: T_{обж.} – температура обжига; t_{обж.} – время обжига; d_k – степень измельчения сырья.

От кафедры «Строительные материалы» ДГТУ

Профессор кафедры
Доцент кафедры
Ст. преподаватель
Инженер

Моргун Л.В.
Козлов А.В.
Лазарева Я.В.
Котляр А.В.

От ООО «Тандем-ВП»

Комм. директор
Гл. инженер

Волков В.Н.
Небежко Ю.И.

Приложение Б


**Общество с ограниченной ответственностью
АКСАЙСКИЙ КИРПИЧНЫЙ ЗАВОД**

Юридический адрес: 346710 Ростовская область, Аксайский район, х. Большой Лог, ул. Калинина, 68

ИНН 6102024650, КПП 610201001, телефон (863)2066926, факс (863)303-08-48, info@akzavod.ru



« 14 » 12 2017 г.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ
научно-технической разработки**

Настоящий акт составлен о том, что результаты исследований по получению стенового и клинкерного кирпича, проведенных на кафедре «Строительные материалы» Донского государственного технического университета Котляром А.В. внедрены на кирпичном заводе ООО «Аксайский кирпичный завод».

В настоящее время на кирпичном заводе осуществляется периодический выпуск стенового клинкерного кирпича различных видов по технологии экструзионного формования изделий. В качестве сырья используются аргиллитоподобные глины и аргиллиты Ростовской области, а также добавочные материалы для расширения цветовой палитры изделий. Технологическая схема производства (комбинированный способ подготовки сырьевой смеси) разработана по рекомендациям Котляра А.В. Характеристики выпускаемого кирпича и основные технологические параметры производства приведены ниже.

Таблица 1 – Основные технологические параметры и свойства клинкерного кирпича

Вид изделий	Способ производства	Основные параметры производства			Прочность изделий, МПа	Водопоглощение, %	Морозостойкость, циклы
		T _{обж.} , °C	t _{обж.} , ч	d _k , мм			
Стеновой пустотелый	Пластический	1040	48	0,0-0,5	R _{сж.} – 39,1 R _{изг.} – 12,4	4,3	150
Стеновой полнотелый	Пластический	1040	56	0,0-0,5	R _{сж.} – 45,6 R _{изг.} – 14,7	4,6	100

Примечания: T_{обж.} – температура обжига; t_{обж.} – время обжига; d_k – степень измельчения сырья.

От кафедры «Строительные материалы» ДГТУ

Профессор кафедры Л. В. Моргун
Доцент кафедры А. В. Козлов
Ст. преподаватель Я. В. Лазарева
Инженер А. В. Котляр

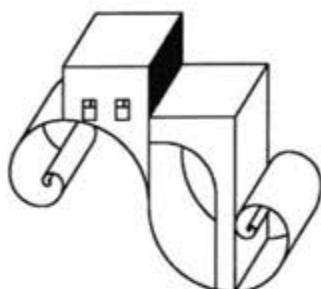
От ООО «Аксайский кирпичный завод»

Гл.инженер О. В. Ярцев
Гл.технолог Л. Н. Тарабрина

Приложение В

Общество с ограниченной ответственностью**«Диара»**

ИИН 6149018772, КПП 614901001, ОГРН 1136173000127,
 п/с 40702810452090097668 в Филиале Открытого акционерного общества
 «Сбербанк России» - Миллеровское отделение (на правах отдела)
 Ростовского отделения № 5221 ОАО «Сбербанк России»
 к/с 30101810600000000602, БИК 046015602, ОКПО 12149196
 346132, Ростовская область, г. Миллерово, ул. З Интернационала, 31-б
 Тел/ факс: (86385) 2-56-76, 3-00-94, 3-11-64, 2-98-65



«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор ООО «Диара»
 Громов А.А.
 «4» 12 2017 г.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**
научно-технической разработки

Настоящий акт составлен о том, что результаты исследований по получению стенового и дорожного клинкерного кирпича, проведенных на кафедре «Строительные материалы» Донского государственного технического университета Котляром А.В. учтены при проектировании и будут внедрены при строительстве кирпичного завода по производству клинкерного кирпича в г. Миллерово Ростовской области производительностью 50 млн. штук в год.

На проектируемом в настоящее время заводе планируется выпуск полнотелого и пустотелого стенового клинкерного кирпича, а также дорожного клинкерного кирпича различной формы и фактуры поверхности. В качестве сырья планируется использовать аргиллитоподобные глины и аргиллиты месторождений Ростовской области. Выпуск кирпича планируется осуществлять на трёх технологических линиях тремя разными способами формования – мягкая формовка, компрессионное и пластическое формование. Технологические схемы производства разработаны по рекомендациям Котляра А.В.

От кафедры «Строительные материалы» ДГТУ

Профессор кафедры
Доцент кафедры
Ст. преподаватель
Инженер

Л.В. Козлов
Л.В. Лазарева
А.В. Котляр

Моргун Л.В.
Козлов А.В.
Лазарева Я.В.
Котляр А.В.

От ООО «Диара»

Гл. инженер проекта *А.В. Тарасов* Тарасов А.В.
Гл. технолог *Ю.В. Яцкая* Яцкая Ю.В.

Приложение Г

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2616041

Технологическая линия для производства керамических
изделий на основе камнеподобного сырья

Патентообладатели: *Котляр Антон Владимирович (RU),
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования "Донской государственный
технический университет" (ДГТУ) (RU)*

Авторы: см. на обороте

Заявка № 2016105008

Приоритет изобретения 15 февраля 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 12 апреля 2017 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 15 февраля 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ильин



Приложение Д

Форма № 01 ИЗ-201.

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № 04 1-22-192/17 ИЗ от 07.12.2017

Наш № 2017110021/03(017656)

При переписке просим ссылаться на номер заявки и
сообщать дату получения настоящей корреспонденции
от 15.01.2018

ДГТУ, отдел интеллектуальной собственности
пл. Гагарина, 1
г. Ростов-на-Дону
344000

Р Е Ш Е Н И Е
о выдаче патента на изобретение

(21) Заявка № 2017110021/03(017656)

(22) Дата подачи заявки 27.03.2017

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение

относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 4 л. в 1 экз.

Заместитель начальника
управления организации
предоставления
государственных услуг -
начальник отдела
патентного права

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
04DC104EE49490E580E711C8D9B2D8F8DC
Владелец Галковская
Виктория Геннадьевна
Срок действия с 01.12.2017 по 01.12.2018

В.Г. Галковская



*Проверка достаточности раскрытия сущности заявленного изобретения проводится по заявкам на изобретения, поданным после 01.10.2014.