

УДК 666.32

Л.П. ЩУКІНА, канд. техн. наук,
О.Ю. ФЕДОРЕНКО, канд. техн. наук,
М.І. РИЩЕНКО, докт. техн. наук, *Л.О. МІХЕЄНКО*,
О.О. СТРЕЛЬНІКОВА, *Ю.В. ПЕРМЯКОВ*, НТУ «ХПІ»

МІНЕРАЛОГІЧНА І ТЕХНОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ ПІВНІЧНОЇ ЧАСТИНИ ДОНЕЦЬКОЇ ОБЛАСТІ

В статті наведено результати комплексних досліджень хіміко-мінерального складу та кераміко-технологічних властивостей глин, які відносяться до нових сировинних ділянок Центрального Донського родовища. Надано рекомендації щодо промислової здобичі сировини та напрямків її можливого використання в керамічних технологіях.

In this article the results of complex researches of chemical and mineral composition and ceramic-technological properties of clays which behave to the new areas of raw materials of the Central Don de-

posit are presented. It is given recommendation in relation to the industrial booty of raw material and directions of its possible use in ceramic technologies.

На сьогодні в Україні однією із важливих задач промисловості будівельних матеріалів є розвиток вітчизняної сировинної бази. Традиційною мінеральною сировиною для виробництва найбільш затребуваної у сучасному будівництві личкувальної та архітектурно-фасадної кераміки є легкотопкі глини, первинні та вторинні каоліни, а також тугоплавкі глини, родовища яких в основному зосереджені у південно-східній частині України. Збільшення експортного потоку та обмеженість запасів високоякісних глин, які дозволяють отримувати вироби з властивостями, що відповідають світовим стандартам, робить актуальним питання пошуку інших перспективних районів видобутку глинистої сировини, придатної для отримання високомарочної продукції.

Метою даної роботи було дослідження хіміко-мінерального складу та кераміко-технологічних властивостей глинистої сировини, що відноситься до нових ділянок Центрального Донського родовища, і вивчення можливості її комплексного використання в технології таких видів будівельної кераміки, як лицьова цегла та клінкерна цегла для облицювання фасадів і мощення доріг. Об'єкт досліджень становили сировинні матеріали, які залягають на території Слов'янського району Донецької області і відносяться до Ново-Красноторської ділянки, та сировина Райської і Донської ділянок, що розташовані в межах Костянтинівського району Донецької області (рисунок).

Згідно з геологічними даними стосовно умов утворення та літологічних характеристик порід Донецької області Ново-Красноторську ділянку мають представляти глинисті породи, що відносяться до палеогенової, юрської та тріасової систем і залягають у вигляді відповідно мергелів, сірих і пістрявих глин, які зустрічаються в асоціації з піщаними породами, доломітовими вапняками, а також бурим вугіллям. Райська ділянка розташована в області залягання аргілітів, алевролітів, піщаних та вапнякових порід, а також кам'яного вугілля. Донська ділянка частково представлена вищезазначеними породами кам'яно-вугільної системи, але більшою частиною кварцовими пісками, вогнетривкими глинами та вапняками, що відносяться до неогенового періоду і мають, у порівнянні з іншими, найменшу потужність залягання (до 30 м) [1 – 3]. Така геологічна характеристика дослідних порід знаходиться у відповідності до результатів їх макроскопічного аналізу, який проводився для сировинних проб, відібраних від 15-ти свердловин Ново-Красноторської, 12-ти свердловин Райської і 10-ти свердловин Донської ді-

лянок, а також даних геологорозвідки про характер розташування порід по глибині свердловин. Глини Ново-Красноторської ділянки від свердловини до



- – Ново-Красноторська ділянка
- – Райська ділянка
- ▲ – Донська ділянка

Рисунок – Розташування глин на території Донецької області

свердловини мають різне забарвлення (бурий, сіро-зелений, сірий кольори), але їх природній колір по глибині залягання розподіляється досить рівномірно за виключенням поодиноких місцин. На цій ділянці переважають глини бурого кольору, які залягають пластами значної потужності. Незважаючи на щільну текстуру глинистих порід та їх незначну запісоченість, за кількістю крупнозернистих включень більшість з них класифікується як сировина з високим вмістом (часто більше 10 %) включень, які мають середній та крупний розмір (2 – 5 мм та більше 5 мм відповідно). За складом ці крупнозернисті включення представляють собою уламки гірських порід та вапняк.

На відміну від Ново-Красноторських глин, сировина Райської ділянки характеризується значною неоднорідністю по глибині залягання. Цю сировину відзначає наявність у кожній свердловині піщаних прошарків значної потужності у вигляді суглинків, супісків та пісків, які переміжаються з глинами. Райські глини характеризуються відсутністю карбонатів та середнім і низьким вмістом крупнозернистих включень (від 0,5 % до 5 %), які зустрічаються у вигляді кварцу та уламків гірських порід (розміром 2 – 5 мм та менше).

Сировину Донської ділянки від розглянутої вище відрізняє наявність практично у кожній свердловині піщаних прошарків переважно у вигляді піску (іноді супісків), що зменшує потужність чистих глинистих пластів, які мають різний природній колір (бурий, темно-сірий, але переважно світло-сірий). Піщані породи у деяких свердловинах утворюють дуже потужні шари (іноді до 38 м). Окремі шари свердловин представлені глинистими породами

із значною кількістю вуглецьвміщуючих домішок. В цілому Донські глини характеризуються низьким вмістом крупнозернистих включень та виявляють слабку реакцію на 10 %-ний водний розчин HCl.

Відомо, що довивипалювальні і післявивипалювальні властивості глинистої сировини обумовлені їх хіміко-мінеральним складом, за яким глини у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-60-97 поділяються на декілька основних груп. Результати вивчення хімічного складу глин показали, що для Ново-Красноторської і Райської ділянок спостерігається однакова закономірність – переважна більшість глин на ділянці характеризується як кисла сировина із середнім та високим вмістом забарвлюючих оксидів (Fe_2O_3 і TiO_2), і тільки окремі шари свердловин відносяться до напівкислих глин. Переважна більшість глин Донської ділянки відносяться до напівкислих із вмістом Al_2O_3 не менше 17 % і середнім та низьким вмістом забарвлюючих оксидів; однак існують окремі шари глин, що містять від 3 до 5 % $\sum Fe_2O_3 + TiO_2$.

Для визначення мінерального складу глин вони були досліджені методами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів (РФА і ДТА). Такі дослідження проводилися для тих глин, які за своєю макроскопічною характеристикою та хімічним складом найбільш широко представлені на відповідних ділянках в об'ємі дослідної сировини. Результати рентгенофазового аналізу глинистих проб наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Мінеральний склад глин за даними рентгенофазового аналізу

Ділянка	Наявність мінералів								
	Глиниста частина				Неглиниста частина				
	Као-лініт	Монт-мори-лоніт	Гідро-слюда	Хло-рит	Кварц	Гема-тит	Альбіт	Мікро-клін	Вапняк, доломіт
Красно-торська	+	-	+	+	+	+	+	-	+
Райська	+	+	+	-	+	+	-	+	-
Донська	+	-	+	-	+	-	+	+	-

Аналізуючи дані наведеної таблиці у сукупності з кількістю та інтенсивністю характеристичних піків мінералів на рентгендифрактограмах, можна зробити висновок про належність Ново-Красноторських та Донських глин до

каолінит-гідрослюдистих з домішками хлориту і монтморилоніту відповідно, а глини Райської ділянки – до монтморилоніт-гідрослюдистих з домішками каолініту. У неглинистій частині сировинних проб усіх ділянок присутній вільний кварц, але в різній кількості, мінімальним вмістом цього мінералу характеризуються Ново-Красноторські глини. Ці ж глини містять і порівняно більшу кількість гематиту, що визначає їх переважно бурий колір; характерним для них є також присутність вапняку і доломіту. Максимальним вмістом польово-шпатової складової характеризуються Донські глини. Слід також зазначити, що Ново-Красноторські та Донські глини мають досить стабільний фазовий склад, а Райські глини характеризуються значними розбіжностями мінерального складу (наприклад, в окремих пробах замість монтморилоніту ідентифікується бейделіт).

Присутність основних глинистих мінералів, визначених рентгенофазовими дослідженнями, підтверджується даними диференційно-термічного і термогравіметричного аналізів, проведених при нагріванні проб до 1000 °С. На термограмах глини Ново-Красноторської ділянки і деяких глини Донської ділянки поряд з ендоефектами, які свідчать про послідовне видалення гігроскопічної вологи і відрив гідроксильних груп в решітках глинистих мінералів та аморфізацію їх структури, фіксуються ендоефекти в інтервалі температур 750 – 800 °С і 900 – 960 °С, що супроводжуються значною втратою маси зразка. Ці ендоефекти підтверджують присутність в означених глинах доломіту та CaCO_3 , при цьому менші температури характеризують початок розкладу доломіту і декарбонізацію MgCO_3 , більші – розклад CaCO_3 . Особливістю термограм Райських глини є наявність глибокого ендотермічного ефекту при 150 – 160 °С, що супроводжується значною втратою маси, а також подвійного ендоефекту з максимумами при 650 і 840 °С, які у сукупності характеризують присутність в пробах монтморилоніту [4, 5]. В цілому слід зазначити, що дані ДТА підтверджують дані рентгенофазового аналізу.

Про можливість використання глинистої сировини в тій чи іншій керамічній технології судять за сукупністю їх технологічних характеристик, при цьому серед довипалювальних властивостей найбільш важливе значення мають пластичність та гранулометричний склад. За результатами вивчення пластичних властивостей Ново-Красноторської сировини встановлено, що ці глини є помірно- та середньопластичними. Такими самими за пластичністю є Донські глини. Райські глини, в свою чергу, відносяться до середньо- та високо пластичних, при цьому значення числа пластичності сировини ок-

ремих пластів перевищує 30 одиниць. Це пояснюється кристалохімічними особливостями присутнього в них у різних кількостях монтморилоніту.

Гранулометричний склад глин визначався за методикою Рутковського, що традиційно використовується в технології грубокерамічних виробів. Із застосуванням цієї методики, а також діаграми Вінклера, яка пов'язує гранулометричні характеристики глин з областями їх можливого використання, можна прогнозувати, що переважна більшість глин Ново-Красноторської ділянки може бути використана для отримання щільноспечених виробів.

Слід також відзначити, що глини Ново-Красноторської та Донської ділянок характеризуються досить однорідним гранулометричним складом. Райські глини, навпроти, відрізняються неоднорідним гранулометричним складом, що пов'язано з геологічними умовами їх розміщення. Аналіз положень фігуративних точок цих глин на діаграмі Вінклера свідчить про доцільність використання глин Ново-Красноторської та Донської ділянок для отримання клінкерних стінових виробів широкої кольорової гами; більшість глинистої сировини Райської ділянки у чистому вигляді непридатна для використання в технології стінової кераміки, лише окремі прошарки дозволяють отримати бездефектні вироби з відносно невисоким ступенем спікання.

Такий прогноз щодо галузей використання глин узгоджується з їх мінеральним складом та пластичними властивостями – адже відомо, що найбільш бажаним мінеральним типом так званих „клінкерних” глин є саме колініт-гідрослюдисті глини, які характеризуються помірною та середньою пластичністю [6 – 8].

При вивченні післявипалювальних властивостей глин можливість їх використання в технології лицьової будівельної та клінкерної кераміки аналізувалася за трьома основними показниками: водопоглинанням (для лицьової цегли має бути на рівні 12 – 15 %, для клінкерної – не більше 6 %), межею міцності на стиск (для лицьової цегли і клінкеру – не менше 15 і 40 МПа відповідно) та схильністю до утворення дефектів виробів (висоли та „дутики”). Зразки глин для вивчення цих характеристик готувалися методом пластичного формування при вологості маси 20 – 22 %. Випал зразків здійснювали за режимами, які моделюють промислові умови термічної обробки лицьових та клінкерних виробів.

Вогневі проби Ново-Красноторських глин, отримані при 1000 °С мають практично однаковий червоно-бурий колір; при підвищенні температури ви-

палу до 1100 °С продукти випалу набувають коричневого кольору, що пояснюється присутністю в матеріалі забарвлюючих залізовміщуючих сполук. Переважним кольором вогневих проб Райських глин є червоно-бурий, хоча зустрічаються прошки сировини, яка після випалу забарвлюється в світло-бежевий, сірий або червоно-коричневий колір, що, враховуючи пістрявість глинистої сировини Райської ділянки, є цілком закономірним. Щодо Донських глин, то на 7-ти із 10-ти досліджених свердловин були отримані вогневі проби білого кольору різної чистоти, рідше зустрічаються рожевий, персиковий та світло-сірий кольори.

Комплексний аналіз показників водопоглинання та межі міцності на стиск продуктів випалу глин Ново-Красноторської ділянки показав, що для виробництва лицьової цегли з водопоглинанням в межах від 11 % до 15 % та межею міцності на стиск ($\sigma_{ст}$) від 28 до 63 МПа представляють інтерес 8 свердловин. Більшість глин цієї ділянки (13 свердловин) придатні для виробництва клінкерної цегли водопоглиненням $W = 1,2 \div 5,8 \%$ та міцністю на стиск $\sigma_{ст} = 53 \div 115$ МПа. Слід, однак зазначити, що випалені зразки, отримані з використанням окремих проб глин характеризуються наявністю на поверхні жовто забарвленого нальоту мінеральних новоутворень, який є досить помітним і псує зовнішній вигляд виробів, що неприпустимо для лицьової і фасадної клінкерної цегли. З використанням РФА встановлено, що утворені мінеральні сполуки мають діоксидовий склад. Можна припустити, що їх утворення, скоріше за все, відбувається за рахунок взаємодії домішок доломіту і кварцу при випалі виробів.

Аналіз післявипалювальних властивостей глин Райської ділянки показав, що для виробництва клінкерної цегли придатна сировина лише 3-х свердловин. Продукти випалу глин цих свердловин, отримані при 1100 °С, мають високий рівень механічних властивостей і низьке водопоглинання, але потужність корисного шару є замалою для промислового використання. У виробництві світлозабарвленої лицьової цегли можна використовувати верхні шари сировини цієї ділянки, але слід мати на увазі, що на окремих зразках після капілярного підсосу зафіксовані сольові утворення жовтого кольору, які скоріш за все представлені сполуками ванадію. До особливостей глин Райської ділянки слід також віднести те, що більшість з них є чутливими до сушіння і виявляють схильність до утворення випалювальних тріщин, які приводять у ряді випадків до руйнування зразків.

Вивченням післявипалювальних властивостей Донських глин встанов-

лено, що глини лише 4-х свердловин можуть розглядатися як основна сировина при виготовленні лицьових виробів з температурою випалу 1000 °С. Зразки, отримані з цих глин, характеризуються комплексом необхідних експлуатаційних властивостей, відсутністю «дутиків», висолів та мінеральних утворень на поверхні виробів. Глини інших свердловин, незважаючи на їх здатність при 1000 °С спікатися до водопоглинання 15 % і менше, не можуть бути рекомендовані для виготовлення лицьової цегли оскільки після випалу зразків та тестування шляхом капілярного підсосу зафіксовано утворення висолів жовтого кольору (імовірно ванадійвміщуючих). Проте при підвищенні температури термообробки до 1100 °С утворення висолів не відбувається, що пояснюється ускладненням дифузії водорозчинних солей на поверхню зразків за рахунок досягнення ними більш високого ступеня спікання. Слід також відмітити ту важливу особливість Донських глин, що будь-яка з дослідних проб в результаті випалу при 1100 °С не досягає рівня водопоглинання, необхідного для отримання клінкерної цегли ($W \leq 6 \%$). Для визначення здатності дослідної глинистої сировини спікатися при температурах, вищих за 1100 °С, було здійснено випал зразків при 1150 та 1200 °С, що дозволило досягти необхідного для клінкерних виробів рівня водопоглинання для глини 7 свердловин Донської ділянки.

В узагальненому вигляді мінералогічна та технологічна характеристика глин досліджених ділянок глинистої сировини, рекомендованих до промислового використання у виробництві лицьової та клінкерної цегли, наведена в таблиці 2.

Аналіз даних наведеної таблиці в комплексі з даними геологорозвідки про потужність залягання глинистих пластів дозволяє надати наступні рекомендації стосовно напрямку промислової здобичі сировини, перспективної з точки зору отримання лицьових і клінкерних будівельних виробів.

З урахуванням значної потужності залягання і при умові видалення із глин крупнозернистих вапнякових включень до першочергової розробки слід рекомендувати Ново-Красноторьку ділянку глин, з яких методом пластичного формування може бути отримана лицьові стінові вироби червоно-бурого кольору при температурі випалу 1000 °С та фасадний клінкер коричневого кольору з температурою випалу 1100 °С.

Щодо сировини Райської ділянки, то лише окремі її частини представляють промисловий інтерес: для виробництва фасадного клінкеру червоно-бурого кольору та застосування в якості добавки в технології світлозбар-

вленої лицьової цегли. Але при використанні цієї сировини у чистому вигляді необхідними є заходи щодо організації м'яких режимів сушки виробів, усунення висолоутворення та відпрацювання режиму випалу для виключення появи випалювальних тріщин. Враховуючи загальну високу пластичність Райських глин, найбільш доцільним є їх використання в якості пластифікатора для поліпшення формувальних властивостей малопластичної сировини.

Таблиця 2

Характеристика глинистої сировини досліджених ділянок

Найменування ділянки	Ново-Красноторська	Райська	Донська
Кількість лабораторних проб	29	59	21
Переважаючий мінеральний тип	Каолініт-гідрослюдисті	Монтморилоніт-гідрослюдисті	Каолініт-гідрослюдисті
Вміст крупнозернистих включень, %	6 ÷ 14	0,5 ÷ 5	До 2
Переважаючі домішки	Вапнякові породи з розміром часток 2 ÷ 10 мм	Уламки гірських порід і кварц (1 ÷ 5 мм)	Уламки гірських порід і кварц (1 ÷ 2 мм)
Границі змінювання числа пластичності	10 ÷ 25	15 ÷ 35	12 ÷ 24
Границі змінювання водопоглинання (%) зразків	$\frac{11}{1,2} \div \frac{15}{5,8}$	$\frac{8}{1} \div \frac{15}{6}$	$\frac{12}{2} \div \frac{15}{5,8}$
(1000 °C / 1100 °C / 1150 °C)	-	-	2 ÷ 5,8
Границі змінювання межі міцності на стиск (МПа) зразків	$\frac{28}{53} \div \frac{63}{115}$	$\frac{20}{40} \div \frac{87}{110}$	$\frac{23}{25} \div \frac{44}{66}$
(1000 °C / 1100 °C / 1150 °C)	-	-	48 ÷ 96

Експлуатація родовища глин Донської ділянки можлива за умови селективної розробки сировини. Ці глини придатні для виготовлення світло-забарвленої лицьової будівельної кераміки з температурою випалу 1000 – 1050 °C. При використанні Донських глин у вигляді основної сировини в технології керамічного клінкеру світлих тонів випал виробів слід проводити при температурі 1150 – 1200 °C. Для зниження температури спікання Донських глин доцільним є ведення до складу керамічних мас інтенсифікаторів

спікання (наприклад, гранітних відсівів) або складання шихтових композицій з використанням легкотопких темнозабарвлених Ново-Красноторських глин, що, до того ж, дозволить розширити кольорову гаму готових виробів.

Список літератури: 1. <http://www.koush.donetsk.ua>. 2. *Маяцкий А.Б., Гасий Р.Р., Грицков С.А.* Особенности развития сырьевой базы керамических (огнеупорных и тугоплавких) глин в северной части Донецкой области // Матеріали IV Міжгалузевої науково-практичної наради «Сировинна база для виробництва фарфору, фаянсу, будівельної кераміки та скла. Розвиток керамічного виробництва». Гурзуф, АР Крим, 6 – 10 жовт. 2008 р. – Гурзуф, 2008. 3. Держбаланс запасів корисних копалин України. Глина тугоплавка.– К.: 2007, Вип. 30. 4. *Августиник А.И.* Керамика. – Л.: Стройиздат, 1975. – 590 с. 5. Термический анализ минералов и горных пород / *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н.* и др. – Л.:Недра, 1974. – 399 с. 6. *Соколов Я.И.* Клинкер и его производство. – М.: Гизпром, 1937. – 215 с. 7. *Рыщенко М.И., Федоренко Е.Ю., Цыбулько Э.С., Щукина Л.П., Стрельникова Е.А.* Применение палеогеновых глин Харьковского яруса в технологии клинкерных материалов // Вопросы химии и химтехнологии. – 2007, № 6. – С. 68 – 72. 8. *Рыщенко М.И., Федоренко Е.Ю., Михеенко Л.А., Фирсов К.Н., Слюсарев Р.Б.* Исследование глин Днепропетровского региона с целью использования в производстве клинкерных строительных материалов // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». – Харьков: Каравелла, 2007. – С. 52 – 53.

Надійшла до редколегії 15.10.08