

Э.С. ЦЫБУЛЬКО, соискатель, **В.В. КОЛЕДА**, канд. техн. наук,
Е.В. АЛЕКСЕЕВ, **Е.С. МИХАЙЛЮТА**, канд. техн. наук, ГВУЗ
«Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепропетровск

МАССЫ ДЛЯ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДОНЕЦКОГО БАСЕЙНА

У роботі наведені результати досліджень легкоплавких глин Зимогор'ївського родовища, а також інших компонентів донецького басейну. Установлено, що більшість із них є придатними як основну сировину для одержання клінкерної цегли, однак для одержання керамічних матеріалів з високими фізико-керамічними характеристиками, потрібно їхнє усереднення в межах кожної групи й більше глибока механічна переробка отриманих сумішей. Визначено склади й режими термообробки досвідчених мас, які після випалу при 1140 °С дозволяють одержувати вироби з водопоглинення 2,2 – 5,0 % та міцністю при стиску 520 – 680 кг/див².

In work the results of research of low-melting clays of Zimogor'evsky deposit and other components of Donetsk basin have been given. It has been established that the majority of them are ready to use as a main raw material for obtaining clinker brick but for obtaining of ceramic materials with high physico-ceramic characteristics is necessary their averaging in range of every group and deeper mechanical processing of gotten mixes. The charges and regime of thermal treatment of experimental masses that allow to get after firing at 1140 °C items with water absorption 2,2 – 2,5 % and durability strength 520 – 680 kg/cm².

Клинкер представляет собой искусственный плотно спеченный керамический камень, полученный путем обжига шихты сложного состава при температурах выше 1100 °С, вследствие чего продукт приобретает высокую механическую прочность, низкое водопоглощение и стойкость к атмосферным воздействиям. Клинкерный кирпич ценится своей натуральностью, универсальностью, прочностью, безопасностью и экологической чистотой [1].

История клинкера началась в Дании в местечке Бокхорно в 1743 г. с появления мастерской по обжигу кирпичей (каменей) для мощения дорог, то есть брусчатки. Пытаясь компенсировать отсутствие природных каменных материалов, они начали производство клинкера. В начале XIX века была построена первая клинкерная дорога, соединившая Амстердам и Гарлем. Затем технология производства клинкера распространилась сначала в соседние западноевропейские страны, а оттуда в Россию и США [2].

Возможности клинкерного кирпича весьма широки и разнообразны. Им облицовывают каменную и кирпичную кладку, цоколи зданий, а также используют для отделки полов, лестничных ступеней, каминных порталов, декоративных колонн и балконов. Широко применяется этот материал и для мощения площадок, для обустройства дорожек.

Фасады из клинкерного кирпича практически не подвергаются загрязнению даже в условиях воздушной среды с высоким содержанием вредных примесей. Уход за клинкерным кирпичом максимально прост: чистить его можно обыкновенной жесткой щеткой и водой. Клинкер может быть красных, желтых или коричневых тонов. Так как сырьем для производства клинкерного кирпича являются различные глинистые материалы и добавки к ним, кирпич одной партии может отличаться друг от друга цветовыми оттенками. Получаемая в процессе обжига «игра цвета» – одна из интересных особенностей материала, что придает своеобразный колорит построенным из него домам.

Единственное ограничение, препятствующее более широкому распространению клинкерного кирпича в Украине, является низкое водопоглощение (менее 6 %), которое не позволяет сертифицировать этот кирпич в соответствии с существующим ДСТУ Б В.2.7-61-97. Поэтому клинкер сертифицируется по ТУ, разработанным на заводе–изготовителе.

В странах Западной Европы действует стандарт DIN EN 1344 [3]. Прочность клинкерного кирпича получается оптимальной за счет подбора состава шихты и особой высокотемпературной технологии обжига изделий.

В связи с разнообразием состава и свойств глинистых материалов, подбор шихты для производства клинкера, на каждом предприятии индивидуален. В настоящей работе изложен способ подбора шихты для производства клинкерных изделий на Зимогорьевском кирпичном заводе Луганской области.

При этом использовали глинистые материалы местного карьера, взятые с различных мест и глубин залегания, каолин Владимирского и гранитный отсев ближайшего Комсомольского месторождений. Химический состав исследуемых материалов представлен в табл. 1.

По содержанию оксидов железа практически все глинистые материалы, за исключением владимировского каолина некондиционного, относятся к группе с высоким содержанием красящих оксидов, которые наряду с флюсующим воздействием также оказывают влияние и на окраску керамических

изделий в процессе обжига, и в зависимости от соотношения $Fe_2O_3 : FeO$ их цвет изменяется от вишнево–красного до темно–фиолетового цвета.

Сумма оксидов CaO и MgO , во всех исследуемых нами глинистых материалах не превышает 3,4 %, они в виде карбонатов и сульфатов находятся в мелкодисперсном состоянии и равномерно распределены по объёму, что создаёт благоприятные условия для спекания. Щелочные оксиды Na_2O и K_2O имеются в пробах №№ 1 – 7 в количестве 3,5 – 6,4 %, что при повышенных температурах может привести к значительной огневой усадке, к деформации и потере прочности изделий.

Таблица 1

Химический состав и кремнеземистый модуль опытных материалов

Наименование материала и номер пробы	Содержание оксидов, в мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ппп	К.М.
Сланец (изгарь) № 1	58,0	18,9	0,9	5,6	1,05	2,1	2,55	0,97	8,69	2,03
Глина желтая № 1а	55,0	23,0	0,92	4,15	0,8	1,7	3,25	0,57	10,4	1,46
Сланец № 2	60,5	18,0	0,94	6,7	0,65	1,05	2,2	2,2	7,2	2,19
Сланец № 3	58,5	18,2	0,94	7,5	0,95	1,65	2,4	2,4	8,09	1,98
Глина № 4	55,4	20,0	0,97	7,5	1,25	1,65	3,4	3,4	9,01	1,77
Глина № 5	60,0	18,0	0,85	6,05	1,05	2,1	2,5	2,5	8,61	2,10
Сланец черный № 6	56,0	18,8	0,84	7,2	0,85	2,45	3,1	3,1	9,09	1,70
Гончарная глина № 7	65,0	13,5	0,74	6,5	1,6	1,5	2,3	2,3	7,54	2,70
Гранитный отсев № 8	76,0	10,5	0,69	4,9	0,8	0,5	1,9	1,9	2,84	4,30
Владимир.каолин № 9	69,0	21,3	0,62	0,75	0,45	0,1	0,12	0,12	7,87	2,97

Хорошими для производства клинкера считаются керамические массы которые характеризуются кремнеземистым модулем (К.М.) от 3,0 до 4,5 [4]. При его превышении значительно возрастает хрупкость обожженного материала. При его снижении, наоборот, уменьшается интервал спекания и увеличивается вероятность появления деформаций.

Если две глины имеют близкие значения этого модуля, то следует предпочесть глину с большим содержанием Al_2O_3 , так как она окажется более устойчивой к деформации при обжиге [1]. Исходя из сказанного, перспективными для изготовления клинкера можно считать гончарную глину (проба № 7) и сланец (проба № 2), но не в чистом виде, а в смеси с другими глинами и сланцами, обладающими более высоким числом пластичности, но меньшей чувствительностью к сушке (табл. 2).

Таблица 2

Физико-керамические свойства опытных глинистых материалов

Номер и наименование материала и номер пробы	Гранулометрический состав, %				Число пластичности	Вода затворения, %		Воздушная усадка, %	Коэффициент чувствительности к сушке
	> 0,25	0,25 – 0,05	0,05– 0,01	< 0,01		Относительная	Абсолютная		
Сланец (изгарь) №1	9,9	18,8	13,1	58,3	14,1	22,8	29,6	8,9	1,4
Глина желтая №1а	9,8	17,3	19,9	53,1	12,7	21,5	27,4	7,9	1,1
Сланец №2	10,1	19,1	20,1	50,8	17,4	19,4	24,1	5,3	0,7
Сланец №3	8,1	15,7	24,9	51,1	15,4	19,7	24,6	4,5	0,5
Глина №4	10,4	18,3	14,1	57,3	10,8	20,5	25,8	7,1	1,1
Глина №5	5,9	20,1	20,1	53,9	5,3	20,5	25,7	5,8	0,6
Сланец черный №б	11,3	19,4	11,3	57,9	11,5	20,4	25,6	6,4	0,9
Гончарная глина №7	14,5	30,2	14,3	40,9	7,1	17,7	21,5	4,4	1,0
Владимир. каолин №9	29,6	15,6	10,7	44,1	4,5	–	–	–	–

Рентгенофазовым анализом установлено, что основными минералами исследованных глинистых материалов являются каолинит и кварц, в качестве сопутствующих выявлены иллит и кальцит гранитный отсев в качестве основных минералов содержит микроклин и кварц.

Проведенные исследования сырьевых материалов позволяют сделать следующие заключения: по огнеупорности исследуемые глины и сланцы относятся к группе легкоплавких; по содержанию оксида алюминия глина гончарная относится к группе кислых, а остальные – к группе полукислых; – по содержанию красящих оксидов владимировский каолин относится к материалам с низким их содержанием, а остальные – с высоким содержанием; – по содержанию тонкодисперсных фракций все глинистые материалы относятся к низкодисперсным; – по количеству и размеру крупнозернистых включений все глинистые материалы относятся к сырью с высоким содержа-

нием средних включений; – по пластичности владимировский каолин и глина гончарная относятся к малопластичным; сланцы №№ 2 и 3 – к среднепластичным, а все остальные – к умереннопластичным; – по температуре спекания все материалы относятся к сырью среднетемпературного спекания (1100 – 1300 °С), водопоглощение черепка без признаков пережога от 2 до 5 %.

Далее из пластичных масс опытных глинистых материалов формовали образцы – кубики, которые после сушки обжигали в электрической печи в интервале 920–1040⁰С, оценивали внешний вид, а также изменение таких свойств как прочность на сжатие, усадка и водопоглощение. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

Обожженные образцы из глин №№ 1а, 5, 4 и из сланцев №№2, 3 имели равномерную окраску кирпично–красного цвета, правильную геометрическую форму с ровными гранями. Образцы же на основе изгари и черного сланца отличались по цветовой гамме, имели желтый цвет, а при температуре выше 1025 °С начинали вспучиваться и растрескиваться, что обусловлено наличием в их составе повышенного содержания органических соединений.

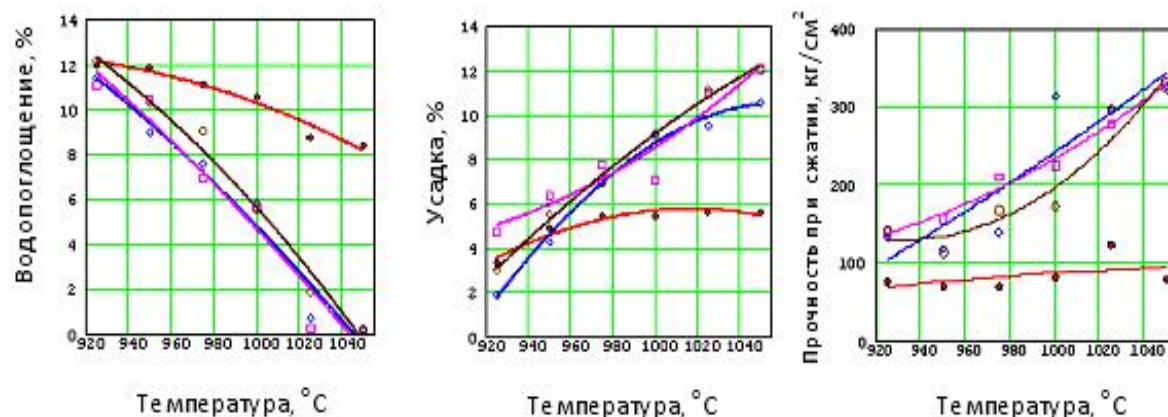


Рис. 1. Изменение свойств керамических образцов, изготовленных из опытных глинистых материалов, в зависимости от температуры
(● – № 7; ▲ – № 1а; ○ – желтая; □ – № 4; ○ – № 5 по табл. 1)

Из приведенных рисунков видно, что свойства образцов из опытных глин равномерно изменяются с ростом температуры по зависимостям, близким к линейным, причем глины №№ 1а, 4, составляют единную группу, показатели в которой отличаются не больше, чем на 10 %. Водопоглощение в этой группе при обжиге от 920 до 1040 °С равномерно снижается от 12 до 0 %, а огневая усадка растет с 2 – 5 до 10 – 12 %.

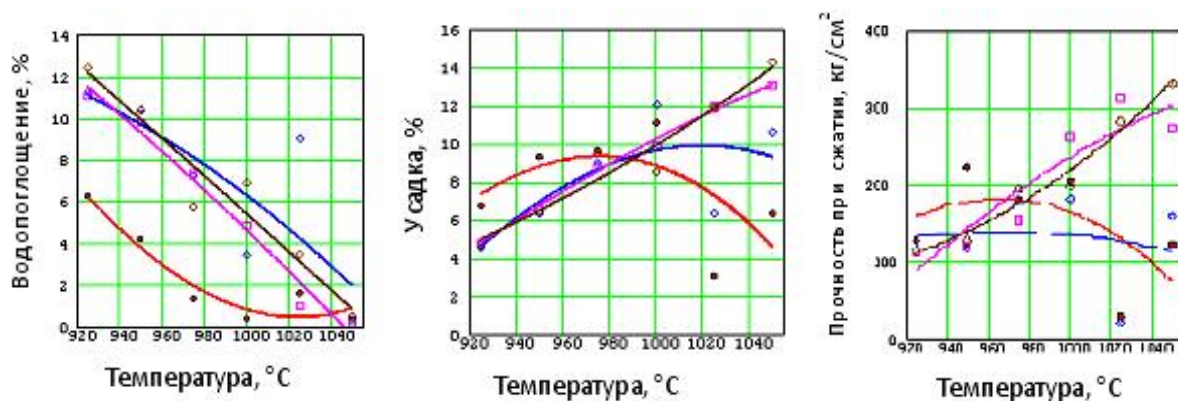


Рис. 2. Изменение свойств керамических образцов, изготовленных из опытных глинистых материалов, в зависимости от температуры
 (• – № 1; ã – № 6; □ – № 2; о – № 3 по табл. 1)

Прочность при сжатии соответственно растет от 100 до 300 кг/см².

Влияние температуры обжига на гончарную глину значительно меньше, что можно объяснить большим содержанием в ней кварцевого песка, который является весьма огнеупорным компонентом. Это также приводит к увеличению водопоглощения образцов, которое колеблется в пределах 8 – 12 %, уменьшению огневой усадки (3 – 6 %) и прочности (80 – 100 кг/см²).

С учетом полученных результатов для исследования были приготовлены отдельные смеси: из глин № 1а, 4, 5 в соотношении 1 : 1 : 1 и сланцев № 2, 3 в соотношении 1 : 1, а также смеси из всех глинистых материалов, составы и свойства керамических образцов из которых приведены в табл. 3.

Комплексные исследования показали, что недостатком этих смесей является узкий интервал спекания, при котором свойства опытной керамики соответствуют требованиям предъявляемым к лицевому керамическому кирпичу. Для уменьшения влияния температуры обжига на свойства керамического камня было принято решение о добавке в опытные массы до 15 масс. % гончарной глины, которая имела самый широкий интервал спекания в изучаемом ряду материалов.

У образцов на основе полученных скорректированных смесей чувствительность к сушке и пластичность уменьшились (табл. 3), интервал спекания увеличился (рис. 3).

Однако если по водопоглощению (менее 6 %) полученных образцов испытанные смеси и подходят для изготовления клинкерного кирпича, то по механической прочности они не удовлетворяют требованиям (должно быть более 350 кг/см²).

Свойства смесей глинистых материалов

Номер смеси	Глина			Сланец		Гончарная глина № 7	Число пластичности	Коэффициент чувствительности к сушке
	№ 1а	№ 4	№ 5	№ 2	№ 3			
11	33,33	33,33	33,34	–	–	–	13,50	0,60
12	–	–	–	50,00	50,00	–	14,30	0,70
13	16,66	16,67	16,67	25,00	25,00	–	11,30	1,10
14	16,66	16,67	16,67	–	50,00	–	14,10	1,50
15	–	–	–	35,00	50,00	15,00	15,40	2,10
16	8,33	8,33	8,33	10,00	50,00	15,00	14,60	2,00

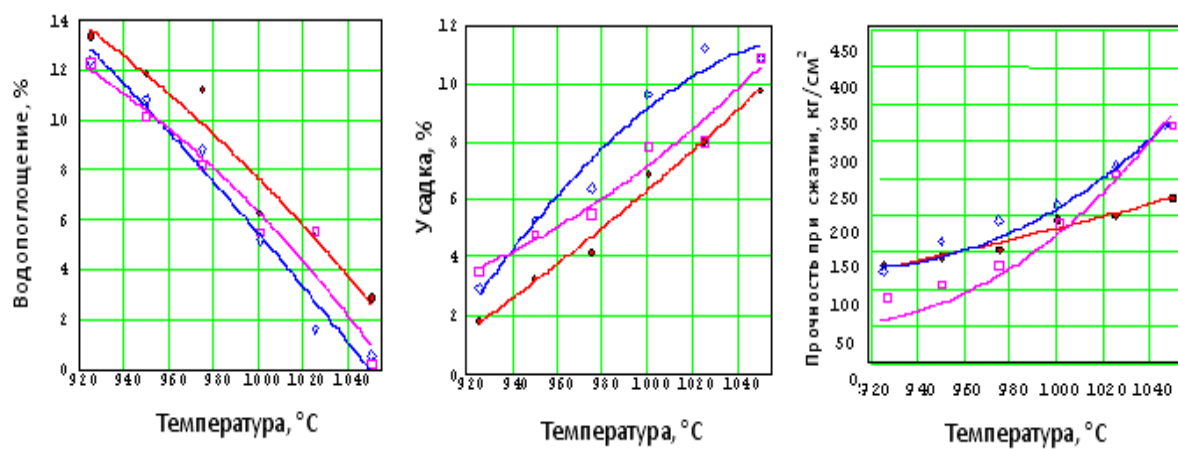


Рис. 3. Изменение свойств керамических образцов, изготовленных из смесей материалов, в зависимости от температуры (● – смесь № 11; ◊ – смесь № 16; □ о – смесь № 13) по табл. 3.

Прочность керамических образцов, зависит от количества жидкой фазы образующейся в процессе обжига.

Ее увеличение достигается введением флюсующих компонентов таких как полевошпатовые или пегматитовые материалы, силикат-глыба, стеклобой, золы-уноса и прочее [5, 6].

В данном случае был выбран гранитный отсев местного месторождения, его положительные качества обусловлены тем, что выделение жидкой фазы начинается уже при температурах выше 1100 °С, а до этого он выступает в качестве отошителя, который удерживает каркас изделия и не позволяет ему деформироваться в процессе начальных стадий термообработки.

В свою очередь доступность и низкая стоимость данного материала делает его одним из самых перспективных в данном случае.

Однако результаты предыдущих исследований показали, что образцы обожженные при температуре выше 1100 °С имели довольно низкое водопоглощение, поэтому чрезмерное увеличение жидкой фазы может привести к деформации изделий. Для устранения данного недостатка необходимо вводить структурирующие добавки, которые бы в процессе термообработки обеспечивали стабильность геометрических показателей и при этом не препятствовали активному спеканию массы. Самым эффективным в данном случае является введение каолинов [5, 6]. Нами был выбран некондиционный каолин Владимировского месторождения, как самый ближайший и доступный.

В связи с этим, на следующем этапе исследований при разработке составов клинкерных масс в смесь № 16 вводили спекающую добавку – гранитный отсев в количестве до 30 масс. % и структурирующую – каолин некондиционный Владимировского месторождения в количестве до 30 масс. %.

Оптимальное соотношение компонентов определяли с использованием симплекс–решетчатого плана эксперимента 3-го порядка (рис. 4).

Из полученных смесей изготавливали аналогичные предыдущим образцы с последующими сушкой и обжигом при температуре 1140 °С. Результаты измерения физико-керамических свойств полученных образцов представлены на рис. 4. Из которого видно, что лучшими свойствами обладают образцы № 24 и 25. Образцы на основе составов № 18 и 19 сильно остеклованы и имеют узкий интервал спекания, а образцы состав № 16, 22, 23 обладает высоким водопоглощением.

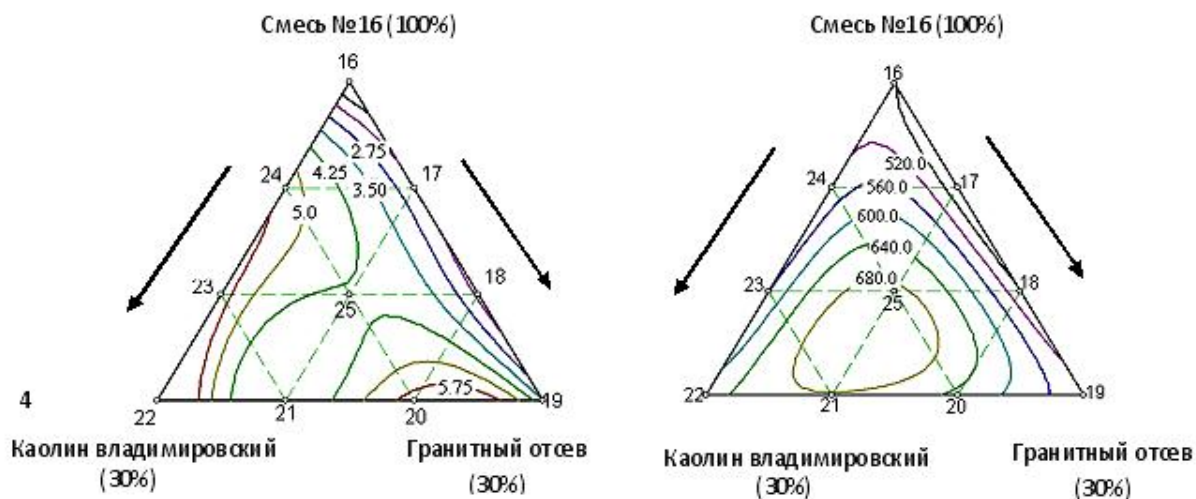


Рис. 4. Влияние состава опытных образцов (обожженных при 1140 °С) на водопоглощение а (%) и прочность при сжатии б (кг/см²)

В результате проведенных лабораторных исследований легкоплавких глин Зимогорьевского месторождения, а также других компонентов донецкого бассейна установлено, что они являются пригодными в качестве основного сырья для получения клинкерного кирпича, кроме проб № 1, 6. Однако для получения керамических материалов с высокими физико-керамическими характеристиками, требуется их усреднение в пределах каждой группы и более глубокая механическая переработка полученных смесей.

Определены составы и режимы термообработки опытных масс, которые после обжига при 1140 °С позволяют получать изделия имеющие водопоглощение 2,2 – 5,0 %, а прочность при сжатии 520 – 680 кг/см². При этом установлено оптимальное содержание добавок для клинкерных изделий: владимировского некондиционного каолина до 20 масс. % и гранитного отсева до 12 масс. %.

Список литературы: 1. *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник.* – Л.: Стройиздат, 1975. – С. 223 – 227. 2. *Шелковникова Т.И.* Керамический клинкер – долговечный материал для покрытий различного назначения / *Т.И. Шелковникова, Т.В. Мордовцева, С.Л. Лунин* // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI в. – 2007. – № 7. – С. 34 – 35. 3. *Кройчук Л.А.* Новый европейский стандарт на клинкерный дорожный кирпич / *Л.А. Кройчук* // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 42 – 43. 4. *Павлов В.Ф.* Фазовые превращения, происходящие при обжиге глин различного минералогического состава и их роль в образовании керамического материала / *В.Ф. Павлов* // Труды НИИ стройкерамика. – 1971. – Вып. 34. – С. 88 – 100. 5. *Езерский В.А.* Каолинитовые глины – эффективная добавка в технологии лицевого керамического кирпича / *В.А. Езерский, Д.В. Кролевецкий* // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI в. – 2007. – № 12. – С. 24 – 26. 6. *Рыщенко М.И.* Возможность получения керамзита с использованием кварц-полевошпатового сырья Украины / *М.И. Рыщенко, Л.П. Шукина, Е.Ю. Федоренко, К.И. Фирсов* // Стекло и керамика. – 2008. – № 1. – С. 24 – 27.

Поступила в редколлегию 27.05.09