

УДК 691.4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕКАНИЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

Т.В. Сафонова*, В.И. Верещагин, Е.В. Баяндина**

*Филиал Иркутского государственного технического университета в г. Усолье-Сибирском
Томский политехнический университет**Иркутский государственный технический университет
E-mail: Tanya1082@mail.ru

Показана зависимость технологических свойств полиминерального глинистого сырья Южного Прибайкалья от количества и вида глинистых минералов. Пластичность данных пород увеличивается при повышении содержания глинистых минералов в сырье. Коэффициент чувствительности к сушке сырья зависит от содержания глинистых частиц, и, главным образом, определяется наличием монтмориллонита. Приведена зависимость интенсивности нарастания прочности на различных стадиях обжига глинистого сырья от минерального состава.

Ключевые слова:

Глинистые минералы, фазообразование, спекание, термический анализ.

Key words:

Clay minerals, phase formation, sintering, thermal analysis.

Введение

Известно [1, 2], что свойства продуктов обжига глинистого сырья определяются его химическим и минеральным составом и, в частности, природой глинистых минералов. В работе [1] показана зависимость реакционной способности при обжиге глин от структурных особенностей порообразующего глинистого минерала и установлено, что реакции фазообразования при обжиге, которые определяют физические свойства изделий, протекают по-разному в сырье различного состава. В работе [2] была изучена способность продуктов обжига глинистого сырья изменять прочность в интервале температур 500...800 °С от пластичности сырьевых материалов.

Целью данной работы являлось установление зависимости технологических свойств и реакционной способности полиминерального глинистого сырья при обжиге от вида и количества глинистых минералов, его составляющих.

Характеристика исходных материалов и методы эксперимента

Для достижения поставленной цели проведено исследование химического, гранулометрического и минерального состава, а также спекаемости глинистого сырья. Полученные результаты сопоставлялись с технологическими свойствами и изменением прочности при обжиге глинистых материалов.

Исследованы представительные пробы семи месторождений глинистого сырья Южного Прибайкалья. Химический состав исследованных глинистых пород представлен в табл. 1. Содержание оксида кремния в сырье (55...62 %) связано с присутствием большого количества песчаных частиц. Глинистое сырье относится к кислому и полукислому (Al_2O_3 от 14,7 до 20,95 %) с высоким содержанием красящих оксидов (Fe_2O_3 от 4,15 до 7,07 %).

Гранулометрический состав сырья (табл. 2) коррелирует с данными химического анализа.

60...93 % минералов, составляющих породы, представляют песчаные и пылеватые частицы. Содержание глинистых минералов находится в пределах 7...38 %. По количеству глинистых, пылеватых и песчаных фракций глинистые породы относятся к пылеватым суглинкам и супесям, кроме куйтунской и шара-кундуйской пород, которые являются тяжёлым суглинком и пылеватой глиной соответственно.

Таблица 1. Химический состав глинистых пород Южного Прибайкалья

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ппп
<i>Легкоплавкие суглинки и супеси</i>									
Суглинок тимлюйский	60,50	17,15	0,99	7,07	2,71	2,80	2,33	2,63	3,82
Суглинок олонский	56,12	14,70	0,80	5,91	8,40	2,71	1,95	1,43	7,98
Глина слюдянская	61,33	16,95	1,06	6,58	1,91	2,76	2,48	2,71	4,22
Суглинок мальтинский	53,99	13,33	0,87	6,35	8,53	6,56	1,67	1,41	7,29
Суглинок максимовский	57,75	15,95	0,92	7,12	4,95	3,14	1,91	1,65	6,61
Глина куйтунская	60,89	15,59	0,51	5,70	2,02	2,00	1,61	1,78	10,01
<i>Тугоплавкая глина</i>									
Глина шара-кундуйская	62,06	20,95	0,87	4,15	0,59	0,54	3,39	0,39	7,01

С помощью рентгенофазового анализа глинистых пород (дифрактометр ДРОН-3) и глинистой составляющей сырья (дифрактометр D8 ADVANCE) установлен минеральный состав глинистого сырья. С использованием специализированной литературы [3] установлено, что рефлексы на рентгенограммах соответствуют кварцу, полевоому шпату, каолиниту, гидрослюде, кальциту, монтмориллониту, хлориту (табл. 3, рис. 1). Данные рентгенофазового

анализа подтверждаются результатами термического и химического анализов.

Таблица 2. Гранулометрический состав глинистого сырья Южного Прибайкалья

Наименование сырья	Размер частиц, мм				
	1...0,06	0,06...0,01	0,01...0,005	0,005...0,001	<0,001
	Содержание частиц, мас. %				
<i>Малопластичное сырьё</i>					
Суглинок тимлюйский	40,00	21,29	26,00	5,35	7,36
Суглинок мальтинский	50,70	20,05	10,90	9,00	9,35
Суглинок олонский	40,03	17,34	20,03	11,27	11,60
Суглинок максимовский	45,29	14,71	23,98	7,02	9,00
<i>Умеренно- и среднепластичное сырьё</i>					
Суглинок слюдянский	28,04	22,75	26,83	9,08	13,30
Глина куйтунская	32,50	12,76	19,52	9,05	26,17
Глина шара-кундуйская	20,30	10,13	26,28	5,07	38,22

Термический анализ проводили с помощью дегидратографа марки Q1500 D. Нагрев осуществлялся в интервале температур 20...1150 °С со скоростью 7,5 °С/мин. На термограммах сырья (рис. 2) расширенный эндотермический эффект при температурах 120...150 °С сырья Олонского, Новомальтинского, Тимлюйского и Максимовского месторождений связан с удалением межслоевой воды монтмориллонита. Эндоэффект при температурах 550...600 °С обусловлен дегидратацией каолинита. Эндотермические реакции при температурах 700...800 °С связаны с декарбонизацией кальцита и разложением монтмориллонита.

Таблица 3. Минеральный состав глинистого сырья Южного Прибайкалья

Сырьё	Минералы									
	Кварц	Альбит	Микроклин	Ортоклаз	Плагиоклаз	Тематит	Кальцит	Содержание в глинистой составляющей, мас. %		
								Вермикулит	Каолинит	Гидролюда
Тимлюйский суглинок	+	-	-	-	+	+	-	47	49	4
Олонский суглинок	+	-	-	-	+	+	-	8	49	43
Слюдянская глина	+	-	-	-	+	+	-	14	1	75
Мальтинский суглинок	+	+	+	-	-	+	-	25	59	16
Максимовский суглинок	+	+	+	-	-	+	-	55	44	1
Куйтунская глина	+	-	-	-	+	+	-	69	35	6
Шара-кундуйская глина	+	-	-	-	+	-	-	17	83	-

Таблица 4. Технологические свойства глинистого сырья Южного Прибайкалья

Наименование сырья	Число пластичности	Коэффициент чувствительности к сушке
<i>Малопластичное сырьё</i>		
Тимлюйский суглинок	3	0,15
Олонский суглинок	4	0,75
Мальтинская	4,5	0,53
Максимовская	4	0,17
<i>Средне- и высокопластичное сырьё</i>		
Слюдянская глина	10	0,15
Куйтунская глина	14	1,85
Шара-кундуйская глина	17	1,64

Технологические свойства глинистого сырья, представленные в табл. 4, зависят от вида и количества глинистых минералов, составляющих породу (рис. 3). По приведённой гистограмме можно заключить: увеличение числа пластичности сырья с 4 до 17 происходит с повышением содержания глинистых минералов с 7,36 до 38,33 %. Коэффициент чувствительности к сушке определяется, главным образом, природой глинистых минералов. Наличие монтмориллонита повышает коэффициент чувствительности к сушке [4]. Сырьё с высоким содержанием глинистых частиц, но не содержащих монтмориллонита, является менее чувствительным к сушке, чем то, в котором содержание глинистых меньше, но в составе которого присутствует монтмориллонит.

Спекание глин при обжиге связано с процессами дегидратации и образования новых фаз, твердофазовыми процессами и процессами плавления. Для установления реакционной способности при обжиге сырья различного минерального состава отслеживалось изменение механической прочности образцов, обожженных при температурах 500...1150 °С (рис. 4).

В процессе сложения прочности большое значение имеет минералогический состав и технологические свойства глинистых пород. Весь этот процесс разделяют на 3 стадии [5].

Первая – обжиг до 800 °С. В глинах различного состава нарастание прочности при данных условиях происходит по-разному. Наиболее активно прочность в данном интервале увеличивается у глинистых пород высокой пластичности. Необходимо отметить, что спекание в этом интервале температур происходит в твердой фазе и зависит от содержания глинистых частиц и реакций в затвердевших коллоидах, находящихся в виде оболочек кристаллов глинистых минералов [5].

Вторая стадия – обжиг при 800...1000 °С. Этот интервал характеризуется уплотнением структуры керамических материалов в результате контактного спекания сферического стекловидного вещества частиц аморфизированных глинистых агрегатов и других составляющих глиняной смеси, а также слиянием мелких пор в более крупные и утолщением поровых стенок и перегородок. На термограм-

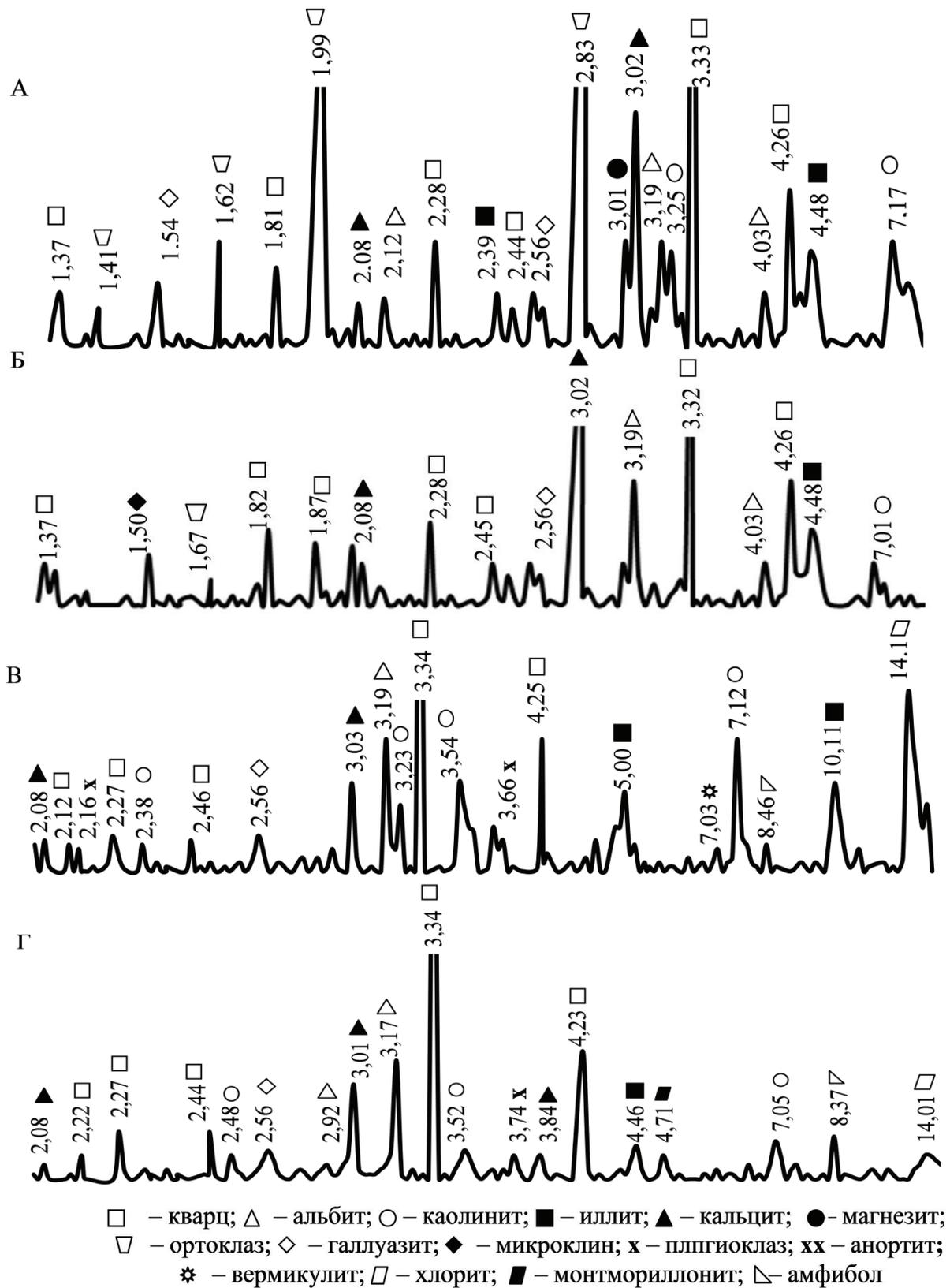
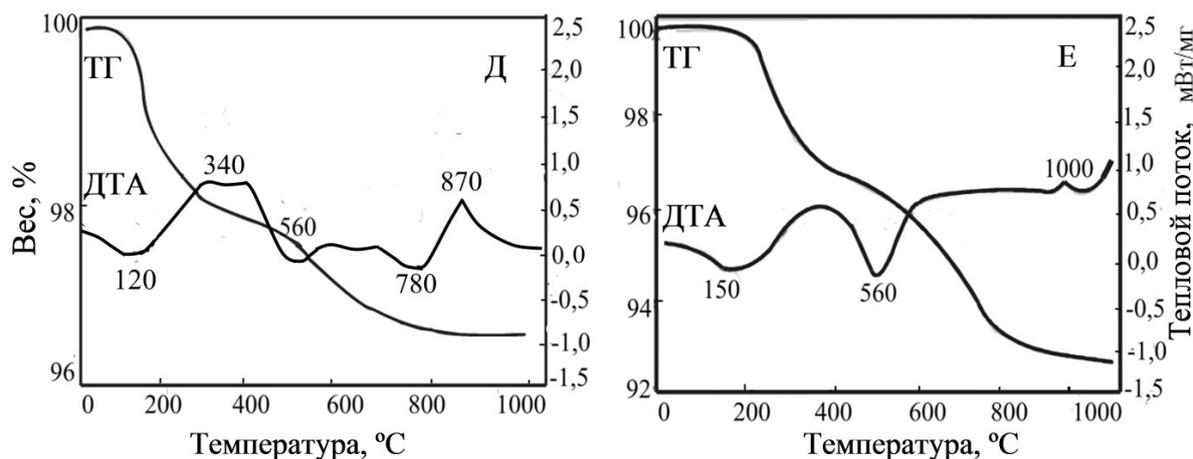


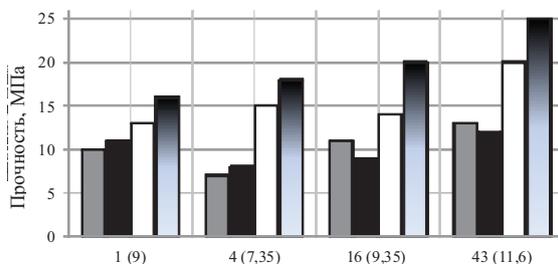
Рис. 1. Рентгенограммы глинистого сырья Южного Прибайкалья: А – максимовского, Б – мальтинского, В – слудянского, Г – олонского суглинков



ТГ – термогравиметрическая зависимость
 ДТА – дифференциально-термическая зависимость

Рис. 2. Термограммы глинистого сырья Южного Прибайкалья: А – олонского, Б – слюдянского, В – максимовского, Г – тилмуйского, Д – мальтинского суглинков, Е – шара-кундуйской глины

мах глинистого сырья, содержащего значительное количество монтмориллонита (15 и 43 %), при температурах 870 °С наблюдается экзотермическая реакция, вероятно связанная с образованием алюмосиликатной шпинели (рис. 2). В данном интервале (800...1000 °С) также имеет место твердофазное спекание. В образовании структуры продуктов обжига легкоплавких суглинков, содержащих от 4 % монтмориллонита, главную роль играют реакции, происходящие именно при этих температурах.



Количество монтмориллонита в смешанном распределении в глинистой составляющей сырья, % (количество глинистых минералов)

■ – 800 °С; ■ – 900 °С; □ – 950 °С; □ – 1000 °С

Рис. 5. Изменение механической прочности на сжатие обожженных при температурах 800...1000 °С образцов на основе глинистого сырья с различным содержанием монтмориллонита и глинистых минералов

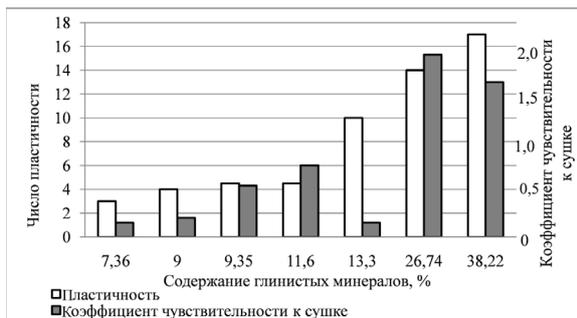


Рис. 3. Зависимость технологических свойств от содержания в глинистом сырье фракций менее 1 мкм

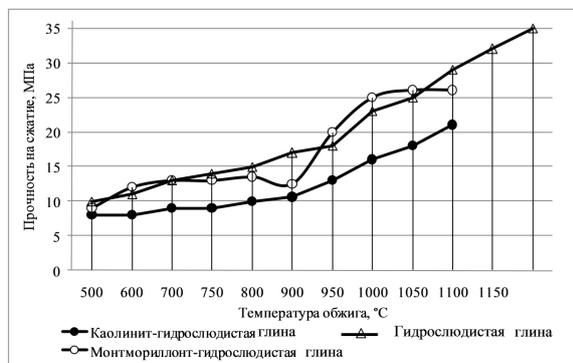


Рис. 4. Изменение прочности при сжатии образцов на основе глинистого сырья различного минерального состава

Структура материала меняется так, что образцы приобретают 50...70 % прочности, слагающейся на конечных стадиях обжига. Гистограмма прироста прочности при обжиге от 800 до 1000 °С в зависимости от содержания монтмориллонита в глинистой составляющей исследуемых пород представлена на рис. 5. Наименее интенсивно прочность возрастает при обжиге глинистой породы, содержащей 1 % монтмориллонита. Значительное повышение прочности данного сырья происходит при температурах обжига 900...1100 °С. В этом интервале происходит образование и увеличение количества эвтектического расплава в результате его взаимодействия с кремнезёмом глинистого вещества [6]. Наиболее интенсивно в интервале 900...1050 °С возрастает прочность продуктов обжига глинистой породы слюдянского месторождения, содержащей вермикулит. Образцы на основе данного сырья, обожженные при температуре выше 1050 °С, теряют прочность, происходит вспучивание вермикулита.

Третий интервал обжига (1000...1150 °С) характеризуется спеканием с участием жидкой фазы. Структура керамических материалов упрочняется за счёт образования тонкого и пористого стекловидного слоя, покрывающего стенки пор и межпоровые перегородки, которые при более низких температурах были представлены аморфизированным глинистым веществом [6]. На рис. 4 видно, что увеличение прочности в данном интервале происходит у глинистого сырья каолинит-гидрослодистого и гидрослодистого состава.

Таким образом, состав и технологические свойства глинистого сырья определяют способ производства строительной керамики на его основе, а также выбор технологических параметров. Для производства строительного кирпича на основе глинистого сырья, содержащего менее 10 % глинистых минералов, число пластичности которого 4...6, рекомендуется полусухое прессование; на основе глинистого сырья, содержащего более 10...15 % глинистых минералов – пластичное формование. Температура обжига строительного кирпича на основе малопластичных суглинков, содержащих монтмориллонит, лежит в пределах 900...1000 °С, для малопластичных суглинков каолинит-гидрослодистого состава, не содержащих монтмориллонита – 1000...1050 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усов П.Г., Губер Э.А. Изменение механической прочности изделий в связи со структурными изменениями глинистых минералов при обжиге // Известия Томского политехнического института. – 1971. – Т. 174. – С. 66–71.
2. Воронова Н.Ф. Исследование физико-химических процессов в покровных суглинках при термической обработке: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1969. – 210 с.
3. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1996. – 180 с.
4. Езерский В.Н. Исследования глин для производства керамического кирпича и черепицы // Строительные материалы. – 2002. – № 3. – С. 45–50.

Выводы

Глинистое сырьё Южного Прибайкалья представлено сулинками и глинами олонского, тимлюйского, максимовского, мальгинского, слюдянского, шара-кундуйского и куйтунского месторождений с содержанием глинистых минералов 7...38 %. Исследованные глинистые породы являются полиминеральными и относятся к мало- и среднепластичному и мало- и среднечувствительному к сушке сырью. Коэффициент чувствительности к сушке определяется содержанием глинистых минералов в сырье и, главным образом, количеством монтмориллонита.

Изменение прочности продуктов обжига глинистого сырья на различных стадиях обжига определяется минеральным составом. Наиболее интенсивно в интервале температур 800...950 °С изменяется прочность образцов на основе глинистого сырья, содержащего более 4...5 % монтмориллонита. Продукты обжига сырья подобного типа приобретают 50...70 % прочности в данном интервале температур. Повышение прочности при обжиге выше 950...1000 °С связано с образованием легкоплавких эвтектик, что характерно для каолинитовых и гидрослодистых глин.

Определены технологические параметры и способ производства строительного кирпича на основе глинистого сырья различного состава.

5. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров. – СПб.: Недра, 2003. – 288 с.
6. Погребенков В.М. Тонкая и строительная керамика с использованием кальций-магневых силикатов и других видов нетрадиционного непластичного сырья: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 1998. – 453 с.

Поступила 15.02.2012 г.