

На правах рукописи

Ревва Инна Борисовна

**СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ
ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН С НЕПЛАСТИЧНЫМИ ПРИРОДНЫМИ И
ТЕХНОГЕННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск 2005

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета.

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Вакалова Татьяна Викторовна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор

Шильцина А.Д.
Плетнев П.М.

Ведущая организация:

Алтайский государственный
технический университет

Защита состоится 28 декабря 2005 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 25 ноября 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одним из направлений современной архитектуры, формирующим современный облик городов, является постепенный возврат от однообразной крупнопанельной застройки к домостроению с использованием новых строительных и отделочных керамических материалов, в том числе, керамического кирпича, что обусловлено рядом причин. Это и возросший уровень эстетических требований заказчиков, и ужесточившиеся теплотехнические нормы в строительстве, и появление на отечественном рынке строительных и отделочных материалов местного производства.

Для современной отечественной промышленности строительных материалов характерна активная реконструкция действующих производств и строительство новых предприятий с внедрением импортных технологий, главным образом, итальянского, немецкого, испанского происхождения. Однако этот путь не всегда себя оправдывает, поскольку приобретенные линии, хотя и оснащенные современным оборудованием, в ряде случаев оказываются недостаточно эффективными, так как не всегда учитывают особенности свойств конкретных сырьевых материалов и зачастую требуют адаптации к местным условиям. Поэтому детальное исследование всего комплекса физико-химических и технологических свойств глинистого и непластичного керамического сырья приобретает особую значимость.

Особенностью сырьевой базы Западно-Сибирского региона является практически полное отсутствие высококачественного глинистого сырья и недостаток каменистых (отошающих) материалов. Кроме того, в большинстве случаев для местных легкоплавких глин и суглинков характерен сложный вещественный состав с доминированием монтмориллонита в тонкодисперсной части, что определяет трудности использования такого сырья в пластических технологиях и обуславливает необходимость корректировки составов керамических масс с использованием как природного непластичного сырья, так и промышленных отходов. Решение поставленной задачи позволит создавать высококачественные строительные материалы на основе низкосортных глинистых пород, что обеспечит вовлечение в производство огромных ресурсов местного сырья, исключит необходимость завоза однотипного сырья из отдаленных районов и благоприятно скажется на технико-экономической стабильности работы керамических предприятий.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с программой «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограмма «Архитектура и строительство» (2002 – 2004 г.), Гранта Администрации Томской области и хозяйственных договоров с заводами - производителями строительной керамики Томской, Новосибирской, Кемеровской областей.

Объект исследования – строительная керамика из природного и техногенного сырья.

Предмет исследования – процессы формирования фазового состава, структуры и функциональных свойств строительной керамики.

Цель работы: Разработка составов и технологии строительной керамики на основе глинистых пород Сибирского региона с использованием непластичного природного и техногенного силикатного сырья.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование и анализ взаимосвязи особенностей вещественного состава и технологических свойств огнеупорного, тугоплавкого и легкоплавкого глинистого сырья Сибирского региона;
- разработка критериев оценки пригодности глинистого и непластичного силикатного сырья для получения стеновой, фасадной и теплоизоляционной строительной керамики;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава строительной керамики на основе низкосортного глинистого сырья с непластичными добавками;
- разработка составов и технологии конструкционной и теплоизоляционной строительной керамики на основе природного и техногенного сырья Сибирского региона.

Научная новизна.

1. Установлено разувлажняющее и отошающее действие цеолитовых пород, позволяющее регулировать процесс сушки керамических масс на основе высокочувствительного к сушке глинистого сырья, состоящее в перераспределении соотношения между свободной и связанной водой за счет перевода части свободной воды, вносимой с обводненной глинистой породой, в связанное состояние путем усвоения ее цеолитовыми минералами с каркасно-полостной пористостью.

2. Установлено, что блокирование сквозных пор на лицевой поверхности кирпича-сырца путем уплотнения поверхностных слоев изделия коагуляцией и флокуляцией ее глинистых частиц или внутрипоровой кристаллизацией компонентов покрытия при сушке позволяет направленно регулировать влагоперенос с лицевых поверхностей на нерабочие и устранять сульфатные высолы на кирпиче.

3. Установлено порообразующее действие золы и зольных микросфер в керамических композициях с легкоплавкими глинами, обусловленное как особенностями строения (присутствием полых сферических частиц) и состава (наличием остаточного топлива в золе) самих зольных компонентов, так и препятствующими усадке при спекании физико-химическими процессами в системе «глина – зола» и «глина – зольные микросферы» (синтезом анортита, протекающим с увеличением молярного объема).

Практическая ценность работы.

1. Разработаны способ улучшения формовочных и сушильных свойств глинистого сырья и практические составы керамических масс на основе высокочувствительного к сушке глинистого сырья с использованием цеолитовых пород в качестве отошающего и разувлажняющего компонента, на которые получено положительное решение о выдаче патента РФ на изобретение.

2. Разработаны способы устранения сульфатных высолов на поверхности керамического кирпича и составы влаго- и паронепроницаемых пленочных покрытий, наносимых в момент формования на поверхность керамического бруса с целью изменения направления влаго- и паропереноса при сушке кирпича-сырца с его лицевых поверхностей на нерабочие.

3. Разработан способ получения светлоокрашенного керамического кирпича на основе красножгущихся легкоплавких глин с использованием комплексной минеральной добавки из карбонатсодержащего сырья и волластонитового компонента, на который получено положительное решение о выдаче патента РФ на изобретение.

4. Разработаны составы ангобов на основе беложгущихся или светложгущихся глин с использованием волластонитового концентрата в качестве структурообразующего компонента и боя бесцветного прозрачного стекла, выполняющего функции плавня, на которые получен патент РФ на изобретение.

5. Разработаны составы и технология керамического кирпича пониженной плотности стенового и теплоизоляционного назначения с добавками золосодержащего сырья в качестве порообразующего компонента.

Реализация результатов работы.

Разработанная технология лицевого керамического кирпича с защитно-декоративным покрытием прошла промышленное опробование в условиях действующего производства на ОАО «Копыловский керамический завод», Томская область.

Разработанные способ получения и составы светлоокрашенного в объеме лицевого керамического кирпича на основе красножгущегося глинистого сырья апробированы в действующем производстве ОАО «Карьероуправление», г. Томск. Выпущена опытная партия светложелтого керамического кирпича, который демонстрировался на Выставке-ярмарке «Стройсиб – 2003» в г. Новосибирске и был удостоен Большой Золотой медали Сибирской Ярмарки в категории «Строительные материалы».

На защиту выносятся:

- роль структурно-минералогического фактора при выборе глинистого сырья для строительной керамики и пути регулирования его основных свойств;
- особенности фазообразования в системах «глина – волластонит», «глина – цеолит», «глина – зола», «глина – зольные микросферы», «глина – волластонит – пламень»;
- физико-химические принципы получения высококачественной лицевой и теплоизоляционной строительной керамики на основе широко распространенного глинистого сырья с применением природных и техногенных структурообразующих непластичных компонентов;
- результаты исследований по улучшению декоративных свойств строительной керамики на основе красножгущихся глин за счет окрашивания в объеме, а также путем нанесения пленочных и защитно-декоративных покрытий;

– основные закономерности формирования структуры, фазового состава и свойств керамической матрицы глинозольных композиций в зависимости от способа формования изделий и вида связующего компонента;

– разработанные технологии конструкционной и теплоизоляционной строительной керамики на основе низкосортного легкоплавкого глинистого сырья и с использованием цеолитсодержащих пород.

Апробация работы.

Диссертационная работа и ее отдельные части обсуждались на 10 научно-практических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2002, 2004 г.); Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2002 г., 2004 г.); Международном научном симпозиуме им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2002 – 2004 гг.); Уральской научно-практической конференции «Строительство и образование» (г. Екатеринбург, 2003 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Керамические материалы: производство и применение» (г. Москва, 2003 г.); на научно-технической конференции НГАСУ (СИБСТРИН) (г. Новосибирск, 2004 г.).

Публикации. По материалам работы опубликовано 15 работ включая 2 статьи в специализированных журналах, 1 патент РФ на изобретение, 2 положительных решения о выдаче патента РФ на изобретение.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 47 таблиц и 42 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение посвящено обоснованию актуальности темы работы, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Физико-химические основы получения строительной керамики с заданными свойствами*) описываются состояние и перспективы развития керамической промышленности в современных условиях. Проводится анализ основных факторов, влияющих на качество строительных керамических материалов. В зависимости от вида и состава сырьевых материалов рассматриваются различные способы получения высококачественных строительных материалов. Анализируется роль технологического фактора при производстве строительной керамики. На основании анализа проведенного литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе (*Комплексное исследование физико-химических и технологических свойств регионального природного и техногенного сырья для строительной керамики*) излагаются результаты исследования химического, гранулометрического, вещественного составов и технологических

свойств природного пластичного (глинистых пород Сибирского региона), псевдопластичного (цеолитовой породы Сахаптинского месторождения) и непластичного (воластонитовой породы Синюхинского месторождения) сырья и техногенных отходов (зол и зольных микросфер). Рассматриваются применяемые материалы и методы их исследования, в том числе дифференциально-термический анализ (Du Pont – 1090), рентгенофазовый анализ (ДРОН – 3М), растровая электронная микроскопия (JSM – 840), ртутная порометрия (Micromeritics AUTO-PORE 9200) и др. Приводится и обосновывается структурно-методологическая схема работы.

Объектом исследований явились 23 представительные пробы светложгущегося (огнеупорного и тугоплавкого) и красножгущегося (легкоплавкого) глинистого сырья Сибирского региона.

Из класса *светложгущихся* глин (9 проб) исследовались огнеупорные глины Трошковского и Катомского месторождений (Иркутская область), тугоплавкие глины Вороновского и Арышевского месторождений (Томская область), Обского и Евсинского месторождений (Новосибирская область), Кайлинского, Мусохрановского и Апрелевского месторождений (Кемеровская область).

Особое внимание уделялось *легкоплавким* глинистым породам как основному пластичному сырью для строительной керамики, представленным, главным образом, глинистым сырьем (14 проб) Кемеровской и Томской областей.

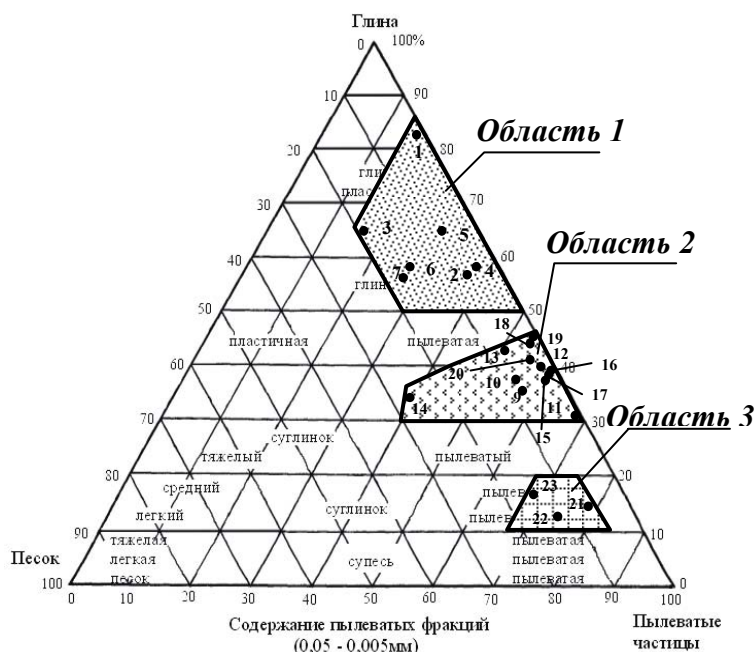


Рисунок 1– Расположение исследуемых глинистых пород на диаграмме Охотина в зависимости от их гранулометрического состава

По гранулометрическому составу в соответствии с диаграммой Охотина (рисунок 1) практически все пробы исследуемого светложгущегося глинистого сырья (номера 1 – 7) относятся к пластичным глинам с содержанием глинистых частиц (размером менее 5 мкм) от 50 до 85% (область 1).

Красножгущееся глинистое сырье более разнообразное по зерновому составу и представляет как пылеватые глины (область 2) с содержанием глинистых от 30 до 45 %, так и пылеватые суглинки (область 3), в которых доля глинистой фракции варьируется от 10 до 20 %.

Анализ результатов химического анализа исследуемых проб показал, что огнеупорные глины Трошковского и Катомского месторождений по содержанию Al_2O_3 в прокаленном состоянии являются высокоосновными.

Тугоплавкое глинистое сырье относится к основным и полукислым глинам со средним содержанием красящих оксидов, что обеспечивает получение керамических материалов со светлоокрашенным или белым черепком. Легкоплавкие глинистые породы занимают промежуточное положение между кислым и полукислым глинистым сырьем с высоким содержанием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3,0 \%$).

Химический состав некоторых разновидностей глинистого сырья, на основе которого проводились практические разработки составов и технологии строительной керамики, приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав используемых сырьевых компонентов

Компонент	Содержание оксидов, %						
	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Fe_2O_3	MgO	CaO	R_2O	$\Delta m_{\text{прк}}$
<i>Светложгущиеся глины</i>							
Глина вороновская	56,34	26,61	1,66	1,36	0,75	3,39	9,89
Глина арышевская	58,62	26,10	1,57	2,10	0,90	1,88	8,83
Глина кайлинская	65,64	21,50	1,19	1,29	0,60	1,42	8,36
<i>Красножгущиеся глины</i>							
Глина верховая	65,84	14,28	4,76	4,20	2,45	1,51	6,96
Глина октябрьская	68,66	15,90	3,06	1,40	3,48	2,40	5,10
Глина ленинско-кузнецкая	68,26	11,22	5,57	3,58	2,12	1,37	7,88
<i>Псевдопластичное природное сырье</i>							
Цеолитовая порода	67,56	11,73	1,98	0,70	3,90	3,57	10,56
<i>Непластичное природное сырье</i>							
Волластонитовая порода	49,11	1,04	1,81	0,48	46,09	0,40	1,07
<i>Техногенное сырье</i>							
Зола	60,12	18,36	5,95	3,00	4,41	3,49	4,67
Зольные микросферы	65,66	20,91	4,37	2,25	4,06	1,23	1,52

Исследование вещественных составов используемых глин и сопоставительный анализ полученных данных позволили определить качественный и количественный минералогический состав глинистого сырья в зависимости от их групповой принадлежности (таблица 2).

Таким образом, все исследуемое глинистое сырье является полиминеральным с доминированием каолинита в смеси глинистых минералов в светложгущихся глинах, в то время как для красножгущихся глин характерно преобладание монтмориллонита над гидрослюдой и каолинитом, что является основной причиной их высокой чувствительности к сушке и обуславливает

Таблица 2 – Обобщенные вещественные составы исследуемых представителей глинистых пород Сибирского региона

Глинистая и тонкодисперсная часть (менее 5 мкм)		Неглинистая часть (более 5 мкм)	
Минерал	содержание, %	Минерал	содержание, %
<i>огнеупорные глины</i>			
Каолинит	50-60	Кварц	5-10
Гидрослюда	5-10	Полевой шпат	5-7
Кварц	8-10	Железистые	0,5-1,0
Коллоидные вещества	10-12	минералы	
		Кальцит и магнезит	2-4
<i>тугоплавкие глины</i>			
Каолинит	33-40	Кварц	20-25
Гидрослюда	15-20	Полевой шпат	6-8
Кварц	8-10	Железистые	2,5-3,5
		минералы	
		Кальцит	3-6
<i>легкоплавкие глины</i>			
Монтмориллонит, гидрослюда, каолинит	30-35	Кварц	25-30
Кварц	10-12	Полевой шпат	10-12
		Железистые	3,5-5,5
		минералы	
		Кальцит	8-10

необходимость улучшения их сушильных свойств путем подбора эффективных добавок.

С этой целью в качестве одной из корректирующих добавок опробовалась цеолитовая порода Сахаптинского месторождения (Красноярский край). Благодаря особенностям структуры цеолитовых минералов, представляющей собой кристаллический трехмерный каркас, пронизанный в нескольких направлениях крупными полостями (порами, каналами), и уникальным свойствам (собственной низкой чувствительности к сушке и псевдопластичности) цеолитовая порода представляет интерес как основное сырье для строительной керамики, а также как добавка, позволяющая регулировать технологические свойства глинистых пород.

В качестве непластичных добавок в составе керамических масс использовались волластонитовая порода Синюхинского месторождения (Алтайский край) и продукт ее обогащения в виде волластонитового концентрата, а также техногенные отходы в виде зольных компонентов.

Выявлено, что исследуемая волластонитовая порода по химическому составу характеризуется незначительным содержанием примесных оксидов и состоит преимущественно из минерала волластонита, имеющего игольчатый габитус кристаллов с длиной иглы от 20 до 200 мкм, который сохраняется при температурах обжига 950 – 1000 °С, что определяет возможность ее использования как структурообразующей добавки для получения керамических материалов с повышенной прочностью (керамического кирпича, плитки), а также в составах специальных керамических покрытий.

Исследуемые техногенные отходы – зола от сгорания твердого топлива на Томской ГРЭС и легкая фракция золы Беловской ГРЭС в виде зольных микросфер (таблица 1) близки по химическому составу к глинистым породам, что свидетельствует о возможности замены ими части глинистого сырья. В гранулометрическом составе золы преобладают пылеватые частицы (размером 0,05 – 0,005 мм) – 64,8 %, а зольные микросферы преимущественно сложены частицами близкими по размерам к песчаным (1 – 0,05 мм) – 97,2 %. Электронно-микроскопические исследования позволили выявить, что зола сложена частицами разной формы – это шаровидные частицы с дефектами на поверхности, спекшиеся конгломераты, слоистые образования. Крупную часть золы составляют шаровидные частицы, которые представляют собой полые микросферы диаметром от 20 до 100 мкм с толщиной стенки от 5 до 7 мкм. В отличие от золы зольные микросферы сложены только полыми частицами сферической формы диаметром от 50 до 250 мкм и толщиной стенки от 2 до 5 мкм. Поверхность микросфер дефектна, имеются неровности и сколы. Часть зольных микросфер расколота.

Таким образом, особенности химико-минералогического состава (близость к составам легкоплавкого глинистого сырья) и структуры (малая насыпная плотность за счет наличия полых частиц) исследуемых зольных компонентов свидетельствуют о возможности использования их в качестве отошающих и порообразующих добавок в массы для керамического кирпича.

В третьей главе (Технологические приемы повышения качества лицевого керамического кирпича) рассмотрены возможности использования низкосортных легкоплавких глинистых пород для производства лицевой строительной керамики.

Выбор в работе возможных путей получения высококачественной строительной керамики отделочного назначения на основе низкосортного глинистого сырья определялся характером требований к фасадной керамике, к которым относятся: декоративность лицевых поверхностей (отсутствие трещин, отколов, пятен и выцветов), отсутствие расслоений по контакту фактурного слоя с керамической матрицей в случае декорированного изделия в сочетании с его высокой прочностью и морозостойкостью.

В направлении *повышения трещиностойкости кирпича-сырца* проводились исследования по подбору эффективных разувлажняющих и отошающих добавок.

С целью регулирования технологических свойств красnojгущегося глинистого сырья, в качестве которого намеренно выбиралась самая высокочувствительная к сушке из исследуемых проб глина Верхового месторождения (Томская область), опробовалась добавка цеолитовой породы различной дисперсности в количествах от 10 до 30 мас. %. Установлено, что при введении уже 10 мас. % породы (рисунок 2) происходит резкое уменьшение коэффициента чувствительности к сушке глинистого сырья в 3,5 – 4 раза (с 2,4 до 0,6) без ухудшения связности массы, что объясняется особенностями строения цеолитовых минералов, в частности, возможностью вхождения свободной воды керамической массы в полости каркасной

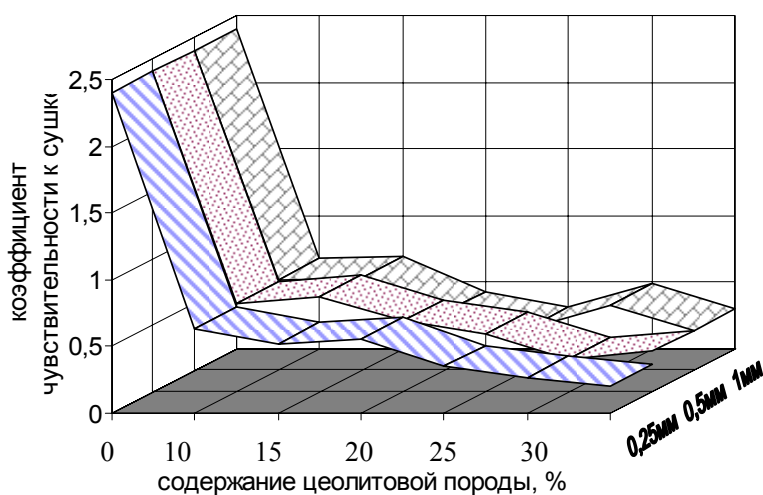


Рисунок 2 – Влияние добавки цеолитовой породы на изменение коэффициента чувствительности к сушке верховой глины

структуры цеолитов. Это обеспечивает лучшие условия сушки цеолитсодержащих масс, что положительно сказывается на трещиностойкости кирпича-сырца при сушке и обеспечивает возможность бездефектной автоматической садки и транспортировки высушенного полуфабриката.

При этом дисперсность цеолитовой породы не оказывает существенного влияния на характер

изменения коэффициента чувствительности к сушке (по Носовой).

Таким образом, с позиций отошающего действия цеолитовая порода проявила себя как исключительно эффективная добавка даже будучи в грубодисперсном состоянии (не крупнее 1 мм), что определяет еще большую актуальность ее использования в реальных технологических процессах, поскольку исключает необходимость тонкого помола и рассева тонкодисперсных интенсивно пылящих порошков.

Проведенные исследования позволили разработать способ регулирования формовочных и сушильных свойств высокочувствительного к сушке глинистого сырья путем перераспределения соотношения между свободной и связанной водой в составе керамической массы при введении технологической минеральной добавки - цеолитовой породы в количестве 10 – 15 мас. %.

Подготовка минеральной добавки включает сушку породы при температуре 200 – 250 °С с целью полного удаления адсорбированной воды и частичного удаления (до 70 % от общей цеолитовой воды) внутриканальной воды для раскрытия порового пространства, а также тонкое измельчение до размера менее 1 мм для получения однородного мелкозернистого порошка, который будет обладать развитой поверхностью контакта с глинистыми частицами.

Приготовление керамической массы заключается в смешении глинистой породы с технологической добавкой, тщательной гомогенизации смеси и вылеживании массы при температуре 30 – 40 °С в течение не менее 24 часов, что необходимо для обеспечения полноты протекания массообменных процессов в системе «глина – вода – цеолит».

Состояние лицевых поверхностей особенно важно для строительной керамики облицовочного назначения. Установление причинно-следственной взаимосвязи вещественного состава легкоплавкого глинистого сырья и образования высолов на поверхности керамических изделий позволили разработать два способа устранения сульфатных высолов на рабочих поверхностях фасадных керамических материалов за счет направленного

регулирования влагопереноса с лицевых поверхностей облицовочного кирпича на нерабочие (постель) при сушке сырца путем создания влаго- и паронепроницаемых пленочных покрытий.

По *первому способу* критерием выбора веществ для защитных пленочных покрытий, устраняющих высолообразование за счет блокирования сквозных пор, служила их способность кристаллизоваться при сушке с увеличением объема за счет образования кристаллогидратов, и расплавляться в обжиге при температурах, практически применяемых в технологии керамического кирпича (900 – 1050 °С). В качестве компонентов для таких защитных слоев применялись насыщенные растворы кальцинированной соды, борной кислоты, буры, а также смеси борной кислоты и кальцинированной соды.

По *второму способу* изменение направления влагопереноса было основано на способности компонентов пленочного покрытия уплотнять поверхностные слои керамической массы за счет коагуляции и флокуляции глинистых частиц путем собирающего действия высокомолекулярных веществ, которые адсорбируются на частицах с образованием полимерных мостиков, связывающих частицы керамической массы между собой. В качестве такого покрытия применялся раствор полиакриламида плотностью 1,02 – 1,06 г/см³.

В обоих случаях защитные растворы наносились на поверхность керамического бруса путем полива или распылением.

Установлено, что отсутствие высолов на лицевых поверхностях обожженных изделий обусловлено экранирующим действием нанесенных в момент формования сырца защитных покрытий, которые меняют направление влагопереноса в процессе сушки сырца в сушилах и подготовки полуфабриката в зоне подогрева в туннельной печи.

В качестве другого направления улучшения декоративных свойств лицевой керамики в работе рассматривалось как объемное окрашивание керамической матрицы, так и сокрытие красной керамической основы цветным ангобным покрытием.

Для получения *окрашенного в объеме* керамического кирпича на основе легкоплавкого глинистого сырья исследования проводили в двух направлениях: а) по широко известному способу отбеливания красножгущихся глин до желтых тонов карбонатсодержащей добавкой; б) путем комбинации разнородного глинистого сырья.

По *первому способу* в качестве глиняного компонента использовалось красножгущееся глинистое сырье Верхового месторождения, а качестве отбеливающей добавки – мергель Каменского месторождения (Томская обл.) с содержанием известняка не менее 75 % в количествах от 10 до 30 %, который подвергался операции первичного дробления в щековой дробилке до прохождения через сито с размером ячейки 2 мм, с последующим тонким помолом в шаровой мельнице мокрым способом с добавлением в качестве стабилизатора, предотвращающего расслоение суспензии, глины в количествах 5 – 8 % (от массы карбонатной добавки). Продукт измельчения представлял собой шликер влажностью 30 – 32 %. Для регулирования вязкости карбонатной суспензии вводилась добавка безводной соды. Критерием качества помола

мергеля служил остаток на сите № 008 не более 3 – 5 %. Для равномерности распределения добавки по всему объему керамической массы подготовленный мергель вводился в глину в виде шликера. Дозировка всех компонентов производилась весовым способом. Обжиг изделий проводился при температурах от 1000 до 1100 °С.

Проведенные исследования позволили разработать способ получения высокопрочного светложгущегося керамического кирпича из низкосортного красножгущегося сырья, согласно которому активизация процессов структурообразования и формирования окраски керамической массы обеспечивается использованием комплексной минеральной добавки, состоящей из осветляющего компонента – карбонатного мергеля и упрочняющего компонента – тонкодисперсной волластонитсодержащей породы или продукта ее обогащения – волластонитового концентрата, присутствие которых обуславливает создание в керамической матрице пространственного каркаса из взаимно переплетенных игл, что обеспечивает керамическому изделию постоянство размеров, высокую прочность и морозостойкость. Кроме того, присутствие волластонита как кальцийсодержащего компонента в композициях с легкоплавкими глинами и карбонатными добавками подкрепляет их осветляющее действие, обеспечивая полноту протекания реакций синтеза железосодержащих соединений с бесцветной или малоинтенсивной окраской.

Для получения окрашенного в объеме керамического кирпича светло-желтых тонов из красножгущихся глин путем комбинации светло- и красножгущегося глинистого сырья за основу выбиралась светложгущаяся тугоплавкая кайлинская глина (Кемеровская область), а красножгущаяся верховая глина использовалась как цветоформирующая добавка в количествах от 10 до 50 мас. %. Установлено, что обжиг образцов из данных масс в температурном интервале 950 – 1020 °С обеспечивает получение высокопрочного керамического кирпича марки М 125 – М 300 (рисунок 3).

При этом цвет получаемого кирпича можно варьировать от белого и светло-желтого (при содержании легкоплавкой глины от 0 до 20 %) до желтого

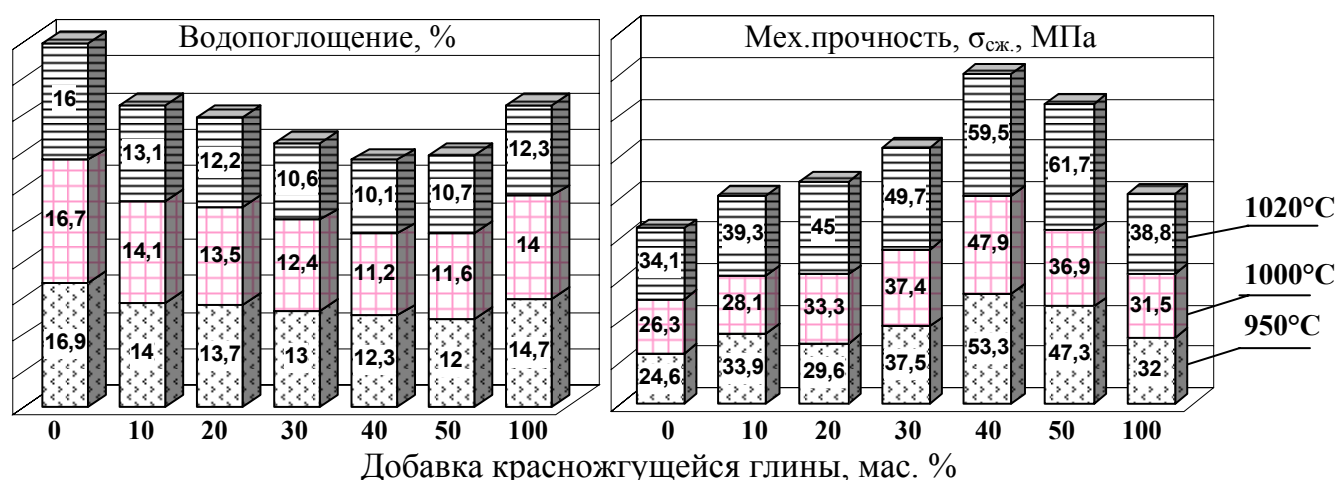


Рисунок 3 – Влияние температуры обжига и добавки красножгущегося глинистого сырья на спекаемость керамических композиций на основе светложгущейся глины

и оранжевого (в случае содержания цветообразующей добавки 30 и 50 % соответственно).

В основе *принципов проектирования* светлоокрашенного керамического кирпича с использованием красножгущихся глин в комбинациях с беложгущимся, светложгущимся и карбонатсодержащим глинистым сырьем должен лежать комплекс особенностей химико-минералогического состава рассматриваемых разновидностей глинистого сырья, в частности выполнение условия предельного содержания оксидов железа и кальция в химическом составе сырья. Установлено, что в случае использования светложгущихся глин с содержанием красящих оксидов 1,5 – 2,5 % возможно введение красножгущегося глинистого сырья (с содержанием Fe_2O_3 более 3 %) в массу до 50 %. При этом содержание CaO в обеих пробах не должно превышать 10 %. В зависимости от общего содержания оксидов CaO и Fe_2O_3 в массе варьируется цвет получаемого керамического черепка. Например, содержание оксида железа от 2 до 2,5 % и оксида кальция от 3 до 4 % в керамической массе обеспечивают светло-желтый цвет керамического кирпича.

Для улучшения декоративных свойств и расширения цветовой палитры лицевой керамики на основе легкоплавких глин в работе рассматривался способ *сокрытия красной основы* керамической матрицы путем нанесения *защитно-декоративных (ангобных) покрытий*.

Для придания необходимых формовочных и связующих свойств, а также для обеспечения близости составов ангобов и керамической матрицы применялись светложгущиеся глины Вороновского и Арышевского месторождений (Томская область), в качестве непластичной добавки опробовалась волластонитсодержащая порода и волластонитовый концентрат в количествах от 20 до 50 мас. %, а в качестве плавня – бой бесцветного стекла (5 – 30 мас. %). Приготовление ангоба проводилось по шликерному способу. Ангобный шликер плотностью 1,52 – 1,58 г/см³ и текучестью (через 30 с) 10 – 12 с (диаметр отверстия вискозиметра – 6 мм) наносился поливом или пульверизацией на лицевые поверхности как свежесформованного сырца и высушенного полуфабриката, так и обожженного керамического кирпича. В любом случае образцы с нанесенным покрытием высушивались до влажности покрытия 2 – 3 %, после чего обжигались при температуре 1020 – 1050 °С с выдержкой не менее 2 часов.

Установлено, что высокая химическая чистота волластонитовой породы и использование боя бесцветного прозрачного стекла повышают белизну покрытия и улучшают декоративные свойства ангобированного изделия. Игольчатая форма кристаллов волластонита обеспечивает хорошую укрывистость ангобного покрытия, а в сочетании с боем стекла – адгезионную прочность покрытия (таблица 3, рисунок 4).

Блокирование открытых пор на лицевой поверхности изделия за счет плотнospеченного ангобного слоя (водопоглощение 1 – 1,5 %), приводящее к снижению общей влагонасыщенности изделия в процессе службы в строительных сооружениях, при достаточной прочности сцепления

Таблица 3 – Свойства керамической матрицы, покрытий и ангобированных изделий

Объект	КТР, $\alpha_{20-800} \cdot 10^6$, K^{-1}	Воздушная усадка, %	Огневая усадка, %	Морозостойкость, циклы	Прочность на отрыв *, МПа
Керамическая основа	6,4	3,0	4,7	50	-
Ангобное покрытие В ₁₀	5,6	2,8	5,3	50	> 3,1/> 5,1
В ₁₁	6,3	2,7	5,8	50	> 3,0/> 4,4
В ₁₂	5,9	2,7	4,7	50	> 4,4/> 4,3
Ангобированное изделие	-	3,0	4,8	50	-

* - в числителе приводятся значения прочности на отрыв ангобного покрытия, нанесенного на высушенный полуфабрикат; в знаменателе - на обожженное изделие. Значения прочности на отрыв приводятся со знаком более, поскольку отрыв покрытия происходил по телу керамической матрицы, а не по границе с покрытием.

декоративного слоя с керамической основой, не снижает морозостойкости декорированной облицовочной керамики.

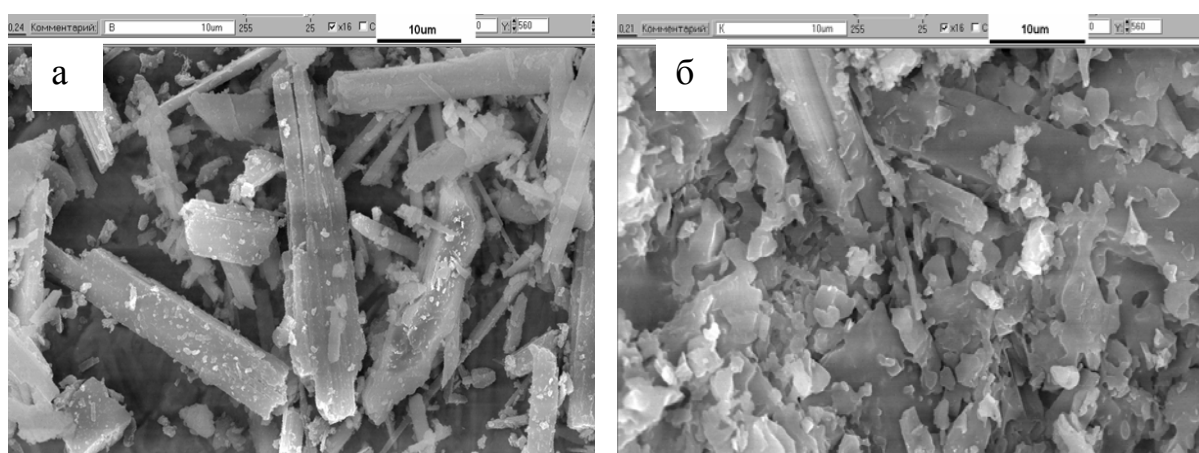


Рисунок 4 – Электронные микрофотографии исходной волластонитовой породы (а) и ангобного покрытия (б) при температуре 1000 °С

Разработанные покрытия, помимо использования их непосредственно в качестве ангобов, рекомендуются в качестве промежуточного слоя, маскирующего цвет керамической основы, с последующим нанесением легкоплавких прозрачных глазурей, что позволит исключить использование дорогостоящих глухих глазурей в технологиях глазурованной облицовочной керамики.

Четвертая глава (*Использование техногенных продуктов в производстве керамического кирпича пониженной плотности*) посвящена вопросам применения золосодержащих материалов (золы Томской ГРЭС и легкой фракции золы Беловской ГРЭС в виде зольных микросфер) в композициях с легкоплавкими глинистыми породами в технологиях стенового

и теплоизоляционного керамического кирпича пластического формования и полусухого прессования.

В качестве глинистого сырья в композициях с золой использовалась высокочувствительная к сушке глина Верхового месторождения (Томская область), а в композициях с зольными микросферами – среднечувствительная к сушке ленинск-кузнецкая глина (Кемеровская область).

Установлено, что оба исследуемых золосодержащих компонента в композициях с высокочувствительным к сушке глинистым сырьем проявляют себя как эффективный отошитель, однако зольные микросферы в большей степени, чем золы влияют на изменение сушильных свойств глинистого сырья: добавка золы в количествах 40 мас. % вызывает снижение коэффициента чувствительности к сушке верховой глины в 2,5 раза (с 2,4 до 0,93), а добавка зольных микросфер до 20 мас. %, т.е. в количествах в 2 раза меньших, чем золы, снижает коэффициент чувствительности к сушке в 5,5 раз (с 1,70 до 0,30). Такая эффективность действия добавок зольных микросфер, скорее всего, обусловлена более крупным размером их частиц, обеспечивающим улучшение влагопроводности пластичной массы.

Обжиг полуфабриката пластичного формования из зологлиняных композиций показал, что особенностью характера изменения основных керамических свойств изделий с использованием как золы, так и зольных микросфер является увеличение пористости структуры по мере повышения доли зольной составляющей в составе керамической массы, обусловленное особенностями протекания физико-химических процессов в системе «глина – зола» и «глина – зольные микросферы». В случае использования золы увеличение пористости обусловлено как процессами выгорания остаточного топлива, так и формированием, согласно данным рентгеновского анализа, новой кристаллической фазы – анортита, синтез которого протекает с увеличением молярного объема, что вносит свой вклад в уменьшение плотности керамического изделия. Что касается влияния зольных микросфер на увеличение пористости изделий, то оно связано с особенностью строения их частиц, представляющих собой стеклянную полую сферу с тонкими непрочными стенками, заполненную топочными газами. По мере возрастания температуры обжига происходит температурное расширение газа, находящегося внутри микросферы, что приводит к деформации стенки, и в некоторых случаях к разрыву сферы (рисунок 5), на месте которой остаются поры, приводящие к повышению значений водопоглощения и снижению плотности и механической прочности изделий.

Таким образом, установлено, что в случае оформления изделий *по пластичной технологии* перспективными составами для стенового керамического кирпича являются композиции на основе верховой глины с добавкой золы вплоть до 40 мас. % (рисунок 6), обеспечивающие получение кирпича маркой не менее М 100, объемной массой 1370 – 1740 кг/м³.

При использовании зольных микросфер в технологии керамического кирпича пластического формования их предельное содержание в композициях с исследуемой глиной ограничивается 20 мас. % по причине ухудшения

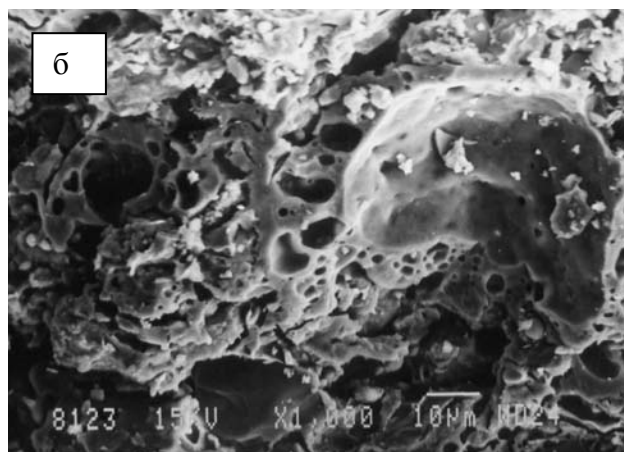
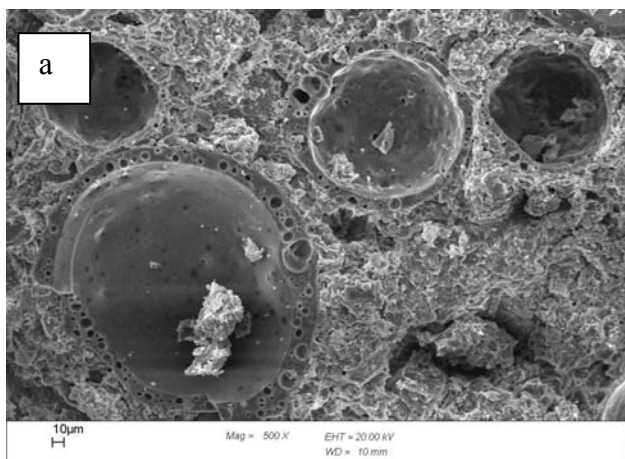


Рисунок 5 – Электронные микроснимки образцов из композиций легкоплавкой глины (80 мас. %) с зольными микросферами (а) и с золой (б), обожженных при температуре 1000 °С

формовочных свойств зологлиняных масс. Причем массы с содержанием зольных микросфер до 10 мас.% можно применять для получения конструкционного материала, а в случае увеличения содержания микросфер до 20 мас.% возможно получение керамического материала с пониженной объемной массой ($1120 - 1450 \text{ кг/м}^3$) и достаточно высокой механической прочностью ($\sigma_{сж} = 11,3 - 19,7 \text{ МПа}$).

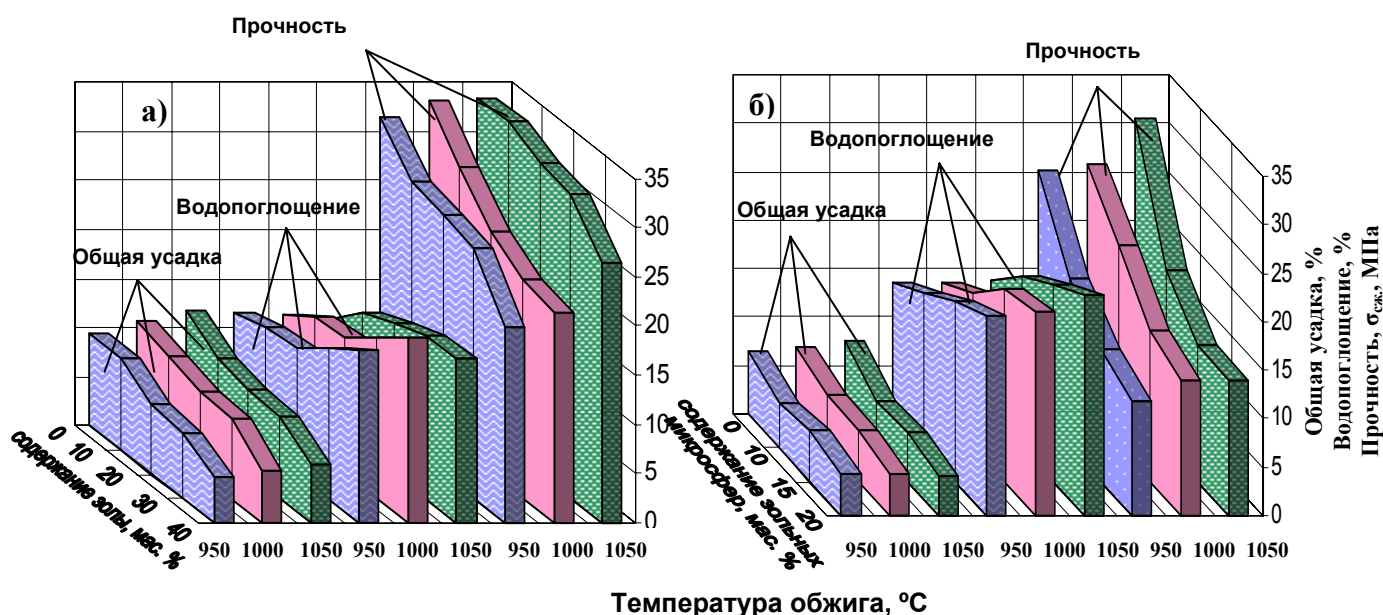


Рисунок 6 – Гистограмма изменения керамических свойств изделий из композиций легкоплавкой глины с золой (а) и зольными микросферами (б) от температуры обжига

Исследования по возможности применения зольных микросфер в технологии керамического кирпича *полусухим способом* в составе предельно-отощенных зологлиняных композиций с содержанием зольных микросфер в количествах от 30 до 80 – 100 мас. %, в которых золосодержащий материал выполняет функции структурообразующего компонента, а глинистая порода выполняет функции лишь связующего компонента, выявили необходимость в поиске путей пластификации зологлиняных масс, что реализовалось за счет

использования природной эффективной связующей добавки - бентонита, причем как самостоятельно, так и в комбинациях с легкоплавкой глиной.

Было установлено, что обжиг при температуре 950 °С обеспечивает получение образцов из композиции зольных микросфер (60 мас. %) с комбинированной глиносвязкой, состоящей из 20 мас. % легкоплавкой глины и 20 мас.% бентонита, с прочностью до 20 МПа и с водопоглощением до 15 %, которые можно использовать в качестве конструкционного строительного материала маркой не ниже М 100 с улучшенными теплофизическими характеристиками ($\lambda = 0,37$ Вт/м·К). Увеличение содержания зольных микросфер до 80 мас. % и использование в связующей части одного бентонита (20 %) обеспечивает получение керамического кирпича пониженной плотности (объемной массой менее 1100 кг/м³) с механическими показателями, соответствующими минимально гарантированной марке М 75 – М 100.

Поиск компромисса между высокой пористостью и достаточной прочностью керамических материалов на основе предельно-отощенных композиций зольных микросфер с легкоплавкой глиносвязкой позволил предложить *способ приготовления полусухих масс* из указанных композиций. Суть его заключалась в следующем: зольные микросферы предварительно увлажнялись не просто водой, а глиняным шликером, после чего увлажненный отошитель смешивался с подготовленной глиносвязкой. Такой способ приготовления пресспорошка обеспечивает тесный контакт между увлажненной непластичной частицей и глиносвязкой, тонкодисперсная часть которой адгезионно схватывается с поверхностью микросферы и прочно удерживается на ней.

Для усиления связующего действия глиняного шликера при увлажнении зольных микросфер параллельно проводились исследования по использованию в составе шликера: а) добавки сульфитно-спиртовой барды (лигносульфоната кальция) в количестве до 10 % от массы твердого в шликере; б) добавки 85%-ной фосфорной кислоты в количестве 5 % (на сухое вещество).

Глиняный шликер без добавок и с указанными добавками плотностью 1,4 – 1,7 г/см³ использовался для увлажнения композиций из зольных микросфер (60 мас. %) и ленинск-кузнецкой глины (40 мас. %).

Установлено, что применение глиняного шликера как с фосфорной кислотой, так и с сульфитно-спиртовой бардой обеспечивает получение прессовок с четкими гранями и повышенной прочностью в высушенном состоянии. Такое действие комплексных связей в случае использования глинолигносульфонатного шликера обусловлено клеящим действием смолистых и сахаристых компонентов сульфитно-спиртовой барды, а в случае глинофосфатного шликера – адгезионным склеиванием частиц и образованием водородных связей фосфатных анионов с поверхностью непластичных частиц, что обеспечивает получение при температуре обжига 1000-1050 °С (рисунок 7) керамического кирпича с объемной массой 1200-1300 кг/м³ маркой не ниже М125-150.

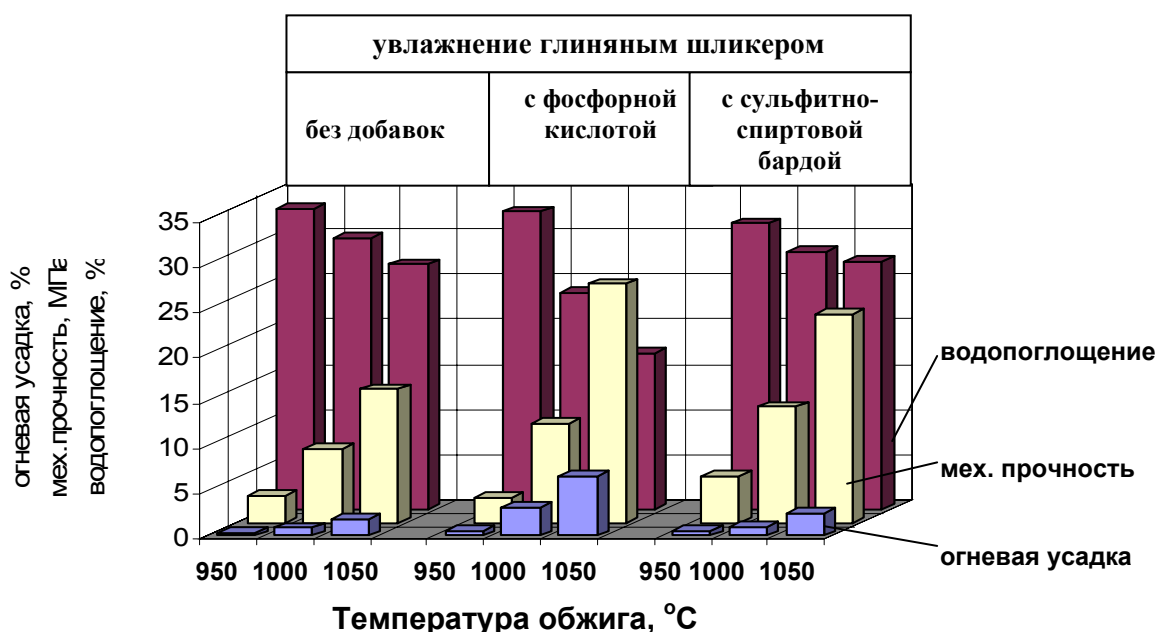


Рисунок 7 – Влияние вида связки и температуры обжига на керамические свойства образцов из композиций легкоплавкой глины (40 мас. %) и зольных микросфер (60 мас. %)

Использование легкоплавких глин в смесях с зольными микросферами не обеспечивает получение керамики с плотностью ниже 1100 кг/м^3 , поэтому для получения менее плотной структуры керамического изделия проводились исследования по замене глиняной составляющей на псевдопластичную цеолитовую породу, как компонента с собственной структурной пористостью.

Содержание зольных микросфер в композициях с цеолитовой породой варьировалось от 60 до 100 мас. %. Массы увлажняли как просто глиняным шликером, так и шликером с добавками фосфорной кислоты и сульфитно-спиртовой барды. Оценка влияния вида увлажняющей связки показала, что оптимальными сушильными и керамическими свойствами обладают образцы из масс, увлажненных глинолигносульфонатным шликером (с добавкой ССБ).

Выявлено, что использование цеолитовой породы в композициях с зольными микросферами даже при предельной степени отощения 80 – 90 % при условии увлажнения их лигносульфонатным глиняным шликером обеспечивает возможность получения полуфабриката с прочностью (1,7 – 2,2 МПа), достаточной для транспортировки его на обжиг в однорядной садке. Обжиг образцов из исследуемых золоцеолитовых композиций при температуре 1000 – 1050 °C показал, что в случае увлажнения полусухих масс глиняным шликером с добавкой сульфитно-спиртовой барды возможно увеличение доли микросфер вплоть до 100 мас. %. При этом при температуре обжига 1000 °C возможно получение прочного (с прочностью на сжатие 17 – 22 МПа в зависимости от степени отощения) и высокоэффективного керамического кирпича объемной массой 1030 – 1100 кг/м^3 с минимально гарантированной маркой не ниже М 100. Поднятие температуры обжига до 1050 °C несколько уплотняет и упрочняет керамическую матрицу, что обуславливает увеличение объемной массы изделия до 1150 – 1200 кг/м^3 и повышение марки керамического кирпича до М 150 – М 175.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. При выборе глинистого сырья для конкретных керамических технологий необходимо руководствоваться комплексной оценкой физико-химических свойств глинистой породы, таких как гранулометрический, вещественный составы, включая химический, минералогический составы глинистой и примесной составляющих, наличие аморфизированного материала, состояние упорядоченности структуры глинообразующих минералов, знание которых позволяет определиться с путями регулирования основных технологических свойств глинистой породы с целью доведения их до необходимого уровня.

2. Особенности строения породообразующих цеолитовых минералов (развитая каркасно-полостная пористость) определяют повышенную адсорбционную способность цеолитовой породы, что позволяет использовать ее в керамических технологиях в качестве разувлажняющей и отощающей добавки в комбинациях с высокочувствительным к сушке глинистым сырьем.

Введение добавки цеолитовой породы с содержанием цеолитовых минералов более 80 % в количестве 10 – 15 мас.% обеспечивает снижение коэффициента чувствительности к сушке легкоплавкого глинистого сырья в 3,5 – 4 раза, что положительно сказывается на трещиностойкости кирпича-сырца при сушке.

3. Направленное регулирование влагопереноса с лицевых поверхностей облицовочного кирпича на постель при сушке сырца путем создания влаго- и паронепроницаемых защитных пленочных покрытий, наносимых на поверхность глиняного бруса в виде насыщенных растворов, компоненты которых кристаллизуются при сушке и расплавляются при обжиге (растворы кальцинированной соды, борной кислоты, буры и их комбинации), либо уплотняют поверхностные слои керамической массы счет коагуляции и флокуляции глинистых частиц путем собирающего действия высокомолекулярных веществ компонентов пленочного покрытия (раствор полиакриламида), обеспечивает устранение сульфатных высолов.

4. Использование в составе ангобов волластонитового компонента обеспечивает хорошую укрывистость ангобного покрытия, а в сочетании с боем стекла – адгезионную прочность покрытия, что в композициях с пигментами улучшает декоративные свойства лицевого керамического кирпича.

5. Использование волластонитсодержащего компонента в сочетании с мергелем в составе комплексной минеральной добавки обеспечивает получение высокопрочного окрашенного в объеме лицевого керамического кирпича на основе красножгущихся глин за счет создания в керамической матрице пространственного каркаса из взаимно переплетенных игл.

6. Критерием получения керамического кирпича светлых тонов в случае комбинирования светложгущихся глин с легкоплавким красножгущимся глинистым сырьем является выполнение условия предельно допустимого содержания оксидов железа и кальция в исходном сырье.

7. Использование зольных компонентов при получении керамического кирпича пониженной плотности по пластичной технологии ограничивается в

случае золы содержанием не более 40 мас. %, а зольных микросфер – не более 20 мас. % из-за ухудшения формовочных свойств зологлиняных пластичных масс, при этом обеспечивается получение конструкционно-теплоизоляционного кирпича объемной массой 1370 – 1740 кг/м³ и маркой не менее М 100 (с использованием золы) и объемной массой 1120 – 1450 кг/м³ с маркой М 75 – М 100 (с зольными микросферами).

8. Применение в составе композиции в качестве связующего компонента цеолитовой породы и увлажнении композиции глиняным шликером с добавкой сульфитно-спиртовой барды позволяет получить по полусухой технологии из предельно-отоженных композиций с содержанием зольных микросфер от 60 до 90 – 100 мас. % прочный и высокоэффективный конструктивно-теплоизоляционный керамический кирпич объемной массой 1030 – 1200 кг/м³ с минимально гарантированной маркой не менее М 100 – М 175 при температуре обжига 1000 – 1050 °С.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **Ревва, И. Б.** Пути улучшения декоративных свойств керамического кирпича из местного сырья / И. Б. Ревва, Т. В. Вакалова // Химия и химическая технология на рубеже веков: материалы II Всероссийской научной конференции.- Томск, 2002.- С.31-32.
2. **Ревва, И. Б.** Защитно-декоративные покрытия для строительной керамики на основе природного сырья западной Сибири. / И. Б. Ревва, О. А. Березовская // Современные техника и технологии: труды VIII международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.- Томск, 2002.- С.135-137.
3. **Ревва, И. Б.** Лицевой керамический кирпич из местного сырья. / И. Б. Ревва, О. А. Березовская, Т. В. Вакалова // Проблемы геологии и освоения недр: труды VI Международного научного симпозиума им.академика М.А.Усова.- Томск, 2002.- С.522-523.
4. Вакалова, Т. В. Защитные и декоративные покрытия в технологии фасадной строительной керамики / Т. В. Вакалова, **И. Б. Ревва** // Строительство и образование. Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов: Сб. научн. трудов уральской научно-практической конференции.- Екатеринбург, 2003.-С.154-156.
5. **Ревва, И.Б.** Ангобы для строительной керамики с использованием природного сырья Сибирского региона / И. Б. Ревва, Т. В. Вакалова // Проблемы геологии и освоения недр: труды VII Международного научного симпозиума им.академика М.А.Усова.- Томск, 2003.- С.816-818.
6. Вакалова, Т.В. Причины возникновения и способы устранения высолов на поверхности керамического кирпича / Т. В. Вакалова, **И. Б. Ревва** // Керамические материалы: производство и применение: V Всероссийская научно-практическая конференция.- Москва, 2003.- С.78-79.
7. **Ревва, И.Б.** Использование нетрадиционного природного сырья для производства строительной керамики / И. Б. Ревва, О. В. Новикова, Т. В. Вакалова // Современные техника и технологии: труды X юбилейной

- международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.- Томск, 2004.- С.82-84.
8. **Ревва, И.Б.** Технологические приемы повышения качества лицевого керамического кирпича / И. Б. Ревва, Т. В. Вакалова // Сб. докладов 61-ой научно-технической конференции НГАСУ (СИБСТРИН).- Новосибирск, 2004.- С.19-20.
 9. Вакалова, Т.В. Причины образования и способы устранения высолов в технологии керамического кирпича. / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, **И. Б. Ревва** // Строительные материалы.- 2004.- №2.- С.30-31.
 10. **Ревва, И.Б.** Перспективы использования зол ТЭС в технологии керамического кирпича. / И. Б. Ревва, О. В. Новикова, Т. В. Вакалова / Проблемы геологии и освоения недр: труды VIII Международного научного симпозиума им.академика М.А.Усова.- Томск, 2004.- С.882-884.
 11. **Ревва, И.Б.** Строительная керамика с применением зольных микросфер / И. Б. Ревва, Т. В. Вакалова // Химия и химическая технология на рубеже веков: материалы II Всероссийской научной конференции.- Томск, 2002.- С.40-41.
 12. **Ревва, И.Б.** Технологические способы регулирования поведения керамических масс в сушке / И. Б. Ревва, Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков / Строительные материалы.- 2005.- №2.- С.56-58.
 13. Пат. 2257364 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 33/22. Ангоб. / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков., **И. Б. Ревва** (Россия). – №; заявл. 09.03.2004 ; опубл. 27.07.2005. Бюл. № 21.
 14. Положительное решение о выдаче патента РФ по заявке № 2004102564, МПК⁷ С 04 В 33/00. Способ регулирования формовочных и сушильных свойств. / Вакалова Т.В., Погребенков В.М., **Ревва И.Б.** Приоритет от 28.01.2004.
 15. Положительное решение о выдаче патента РФ по заявке №2004104955, МПК⁷ С 04 В 33/00. Способ изготовления строительной керамики желтого цвета и ее состав. / Вакалова Т.В., Погребенков В.М., **Ревва И.Б.** Приоритет от 18.02.2004.