

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ[®] №8

Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]

60 лет с отраслью



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ ISSN 0585-430X ИЗДАЕТСЯ С 1955 г WWW.RIFSM.RU АВГУСТ 2015 г. (728)

HÄNDLE
ZMB BRAUN

Два сильных партнера в
технологии керамической
промышленности!



Ceramitec 2015

20 – 23 октября 2015 г.
Мюнхен

Зал В2, Стенд 201/302

HÄNDLE GmbH Maschinen und Anlagenbau · Mühlacker (Germany) · www.haendle.ru

ZMB BRAUN GmbH · Friedrichshafen (Germany) · www.zmb-braun.ru

ООО ХЕНДЛЕ-БРАУН · Санкт Петербург (Российская Федерация) · www.haendle-zmb.ru

Учредитель журнала:
 ООО Рекламно-издательская
 фирма «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»
 Журнал зарегистрирован
 Министерством РФ по делам
 печати, телерадиовещания
 и средств массовой информации
 ПИ №77–1989
Входит в Перечень ВАК
 и государственный
 проект РИНЦ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

№8

Основан в 1955 г.

(728) август 2015 г.

Главный редактор:

ЮМАШЕВА Е.И.,
 инженер-химик-технолог,
 почетный строитель России

Редакционный совет:

РЕСИН В.И.,
 председатель, д-р экон. наук,
 профессор, академик РААСН (Москва)

БАРИНОВА Л.С.,
 канд. хим. наук, вице-президент
 Российского союза строителей (Москва)

БУРЬЯНОВ А.Ф.,
 д-р техн. наук, директор Российской
 гипсовой ассоциации (Москва)

БУТКЕВИЧ Г.Р.,
 канд. техн. наук, член правления
 Ассоциации «Недра» (Москва)

ВАЙСБЕРГ Л.А.,
 д-р техн. наук, профессор,
 член-корреспондент РАН
 (Санкт-Петербург)

ВЕРЕЩАГИН В.И.,
 д-р техн. наук, профессор (Томск)

ГОРИН В.М.,
 канд. техн. наук, президент Союза
 производителей керамзита и
 керамзитобетона (Самара)

ЖУРАВЛЕВ А.А.,
 Президент Ассоциации «Недра» (Москва)

КОРОЛЕВ Е.В.,
 д-р техн. наук, профессор (Москва)

КРАСОВИЦКИЙ Ю.В.,
 д-р техн. наук, профессор (Воронеж)

КРИВЕНКО П.В.,
 д-р техн. наук, профессор (Украина)

ЛЕОНИЧ С.Н.,
 д-р техн. наук, профессор (Беларусь)

ЛЕСОВИК В.С.,
 д-р техн. наук, профессор,
 член-корреспондент РААСН (Белгород)

ОРЕШКИН Д.В.,
 д-р техн. наук, профессор (Москва)

ПИЧУГИН А.П.,
 д-р техн. наук, профессор
 (Новосибирск)

ПУХАРЕНКО Ю.В.,
 д-р техн. наук, профессор,
 член-корреспондент РААСН
 (Санкт-Петербург)

ФЕДОСОВ С.В.,
 д-р техн. наук, профессор,
 академик РААСН (Иваново)

ФИШЕР Х.-Б.,
 доктор-инженер (Германия)

ХЕЛМИ Ш.С.,
 канд. техн. наук (Египет)

ХОЗИН В.Г.,
 д-р техн. наук, профессор (Казань)

ЧЕРНЫШОВ Е.М.,
 д-р техн. наук, профессор,
 академик РААСН (Воронеж)

ШЛЕГЕЛЬ И.Ф.,
 канд. техн. наук (Омск)

ЯКОВЛЕВ Г.И.,
 д-р техн. наук, профессор (Ижевск)

© ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»,
 журнал «Строительные материалы», 2015

Ячеистый бетон: наука и практика

А.А. ВИШНЕВСКИЙ, Г.И. ГРИНФЕЛЬД
**Выбор технологии производства автоклавного газобетона:
 ударная или литевая** 4

Н.Н. МОРОЗОВА, Г.В. КУЗНЕЦОВА, В.Г. ХОЗИН
Подрезной слой и гидрофобизатор в производстве газобетона 8

Маса 110 лет (Информация) 10

**Оптимизация производства АГБ при внедрении специализированных
 газообразователей марок «Газобето» (Информация)** 12

Шум не пройдет (Информация) 14

**Автоматизированный комплекс для определения активности алюминия
 и кинетики газовыделения (Информация)** 16

С.Д. ЛАПОВСКАЯ, О.В. СИРОТИН, Г.И. ГРИНФЕЛЬД
**Экспериментальное определение скорости выхода начальной влаги
 из кладки из автоклавного газобетона в климатических условиях г. Киева** 18

А.В. ГРАНОВСКИЙ, Б.К. ДЖАМУЕВ, А.А. ВИШНЕВСКИЙ, Г.И. ГРИНФЕЛЬД
**Экспериментальное определение нормального и касательного сцепления
 кладки из ячеисто-бетонных блоков автоклавного твердения
 на различных клеевых составах** 22

А.А. МОРДВОВ, М.В. ЛИХТАРОВИЧ
**Оптимизация крепления конструкций из АГБ при заполнении наружных
 и внутренних стен каркасов зданий высотой до 80 м** 26

В.А. ПАРУТА, Е.В. БРЫНЗИН, Г.И. ГРИНФЕЛЬД
**Физико-механические основы проектирования штукатурных растворов
 для газобетонной кладки** 30

Материалы и технологии

Печи Мерц для обжига извести в Италии (Информация) 35

Керамические строительные материалы

Керамтэкс 2015 – тринадцатая ежегодная встреча российских кирпичников 40

LINGL движется! (Информация) 45

Г.И. СТОРОЖЕНКО, А.Ю. СТОЛБОВИЧКИН, А.И. ИВАНОВ
**Переработка углистых аргиллитов для получения керамического сырья
 и технологического топлива** 50

В.А. КЛЕВАКИН, Е.В. КЛЕВАКИНА
Эффективное решение снижения влажности глин 60

А.Е. БУРУЧЕНКО, В.И. ВЕРЕЩАГИН, С.И. МУШАРАПОВА, В.К. МЕНЬШИКОВА
**Влияние дисперсности непластичных компонентов керамических масс
 на спекание и свойства строительной керамики** 64

Адрес редакции: Россия, 127434, Москва,
 Дмитровское ш., д. 9, стр. 3
Тел./факс: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36
E-mail: mail@rifsm.ru **http:** www.rifsm.ru

Авторы опубликованных материалов несут ответственность за достоверность приведенных сведений, точность данных по цитируемой литературе и за использование в статьях данных, не подлежащих открытой публикации. Редакция может опубликовать статьи в порядке обсуждения, не разделяя точку зрения автора. Перепечатка и воспроизведение статей, рекламных и иллюстративных материалов возможны лишь с письменного разрешения главного редактора. Редакция не несет ответственности за содержание рекламы и объявлений

Строительные материалы № 8

А.М. САЛАХОВ, Л.Р. ТАГИРОВ

Структурообразование керамики из глин, формирующих при обжиге различные минеральные фазы. 68

В.А. ЕЗЕРСКИЙ

Количественная оценка цвета керамических лицевых изделий. 76

Результаты научных исследований

В.С. ЛЕСОВИК, А.А. ГРИДЧИНА

Монолитные бетоны на основе расширяющих добавок и химических модификаторов. 81

Ю.В. ИСАЕВА, Е.Г. ВЕЛИЧКО, А.Ш. КАСУМОВ

Оптимизация структуры сверхлегкого цементного раствора с учетом геометрических и физико-механических характеристик компонентов. 84

Stroitel'nye Materialy No. 8

A.M. SALAKHOV, L.R. TAGIROV

Structure Formation of Ceramic with Clays Which Form Various Phases at Burning. 68

V.A. EZERSKIY

Quantitative Assessment of Color of Ceramic Facing Products. 76

Results of scientific research

V.S. LESOVIK, A.A. GRIDCHINA

Monolithic Concretes on the Basis of Expanding Agents and Chemical Modifiers. 81

Yu.V. ISAEVA, E.G. VELICHKO, A.Sh. KASUMOV

Structure Optimization of Ultra-Light Cement Mortar with Due Regard for Geometrical and Physical and Mechanical Characteristics of Components. 84

Уважаемые коллеги!

Подписку на журнал «Строительные материалы»® всегда можно оформить через редакцию.

Для этого необходимо прислать заявку в произвольной форме

по тел./факсу: (499) 976-22-08, 976-20-36 или по эл. почте: mail@rifsm.ru.

В заявке надо указать название организации (для выставления счета), юридический и почтовый адреса, телефон и контактное лицо.

Открыта **подписка на электронную версию** журнала:

<http://ejournal.rifsm.ru/>



На почте подписку можно оформить:

По объединенному каталогу «Пресса России»

индекс **70886**

По каталогу агентства «Роспечать»

индекс **79809**

**Оставайтесь
с нами!**

УДК 691.41

А.М. САЛАХОВ, канд. техн. наук (salakhov8432@mail.ru), Л.Р. ТАГИРОВ, д-р физ.-мат. наук
Казанский федеральный университет, Институт физики (420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18)

Структурообразование керамики из глин, формирующих при обжиге различные минеральные фазы*

Дана характеристика глин Сахаровского, Алексеевского, Салмановского, Новоорского и Южно-Ушкотинского месторождений, кремнистых пород Татарско-Шатрашанского месторождения, исследованы особенности их минерального состава. Показано, что в процессе обжига из легкоплавких полиминеральных глин, глин с высоким содержанием оксида алюминия и глин с высоким содержанием карбонатов формируются существенно различные минеральные фазы, которые влияют на макроскопические характеристики материалов. Дана характеристика природных и техногенных модификаторов, описано их влияние на структуру материалов. На примере кирпичного завода «Алексеевская керамика» показано, что целенаправленное комбинирование глин, кремнистых пород и модификаторов при оптимальной температуре обжига позволяет получить керамику с заданным фазовым составом и соответственно свойствами.

Ключевые слова: керамика, керамический кирпич, спекание, минеральные фазы, модификация сырья, структура материалов.

A. M. SALAKHOV, Candidate of Sciences (Engineering) (salakhov8432@mail.ru), L. R. TAGIROV, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics)
Kazan Federal University, Institute of Physics (18, Kremlyumylfnf Street, Kazan, 420008, Russian Federation)

Structure Formation of Ceramic with Clays Which Form Various Phases at Burning*

Characteristics of clays of Sakharovskoye, Alekseevskoye, Salmanovskoye, Novoorskoye, and Yuzhno-Ushkotinskoye deposits, silica rocks of Tatarsko-Shatrashanskoye deposit are presented, peculiarities of their mineral compositions have been investigated. It is shown that in the process of burning of fusible polyminerals clays, clays with a high content of aluminum oxide and clays with a high content of carbonates, significantly different various mineral phases, which influence on macroscopic characteristics of materials, are formed. The characteristic of natural and anthropogenic modifiers is given, their influence on the structure of materials is described. On the example of the "Alekseevskaya keramika" brick factory, it is shown that the purposeful combination of clays, silica rocks and modifiers at the optimal burning temperature makes it possible to produce the ceramic with the set phase composition and, subsequently, properties.

Keywords: ceramics, ceramic brick, sintering, mineral phases, modification of raw materials, structure of materials

Реакции в твердом теле, с которыми связаны процессы спекания керамики, известны достаточно давно. Тем не менее до конца XIX в. парадигма *Corpora non agunt nisi fluida* — тела не вступают в реакции, если они не находятся в жидком состоянии, была широко распространена в научном сообществе [1]. Протекание реакций с участием твердых тел имеет особенности, поскольку в твердофазных системах чрезвычайно сложно достичь смещения компонентов на молекулярном уровне. Известно [2], что характерной особенностью твердофазных реакций является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов. Общая поверхность и толщина реакционной зоны могут быть различны и зависят как от природы исследуемого процесса, так и от условий его осуществления.

Керамические материалы характеризуются как гетерогенные, полидисперсные и многофазные. Известно [3], что эксплуатационные характеристики керамических материалов в значительной степени предопределяются их минеральным составом. Достаточно часто высокие прочностные свойства строительной керамики связывают с наличием минерала муллит. Так, в работе [4] авторы пишут: «Основные свойства керамическим материалам придает муллит, и от того, как он формируется, с какой структурой и какое его количество образуется при обжиге изделий, зависит морозо-, кислото-, термостойкость и прочность изделий». Мы полагаем, что результаты исследований, полученные в каких-то конкретных условиях, нельзя трактовать как общую закономерность, на-

пример, в работе [5] авторы пишут: «Содержание кристобалита снижает механическую прочность изделий а образование его из аморфного кремнезема, выделившегося в результате муллитизации, обуславливает проницаемость изделий». Высказываются и прямо противоположные мнения: «Именно образование муллита и различных шпинелевидных модификаций кварца обеспечивает возможность получения высокомарочного керамического кирпича. При температуре 1100–1300°C муллит переходит в новую модификацию — кристобалит, что способствует большому уплотнению частиц в объеме и, как следствие, сужению образовавшихся пор» [6].

Полученные нами результаты не позволяют согласиться с такими утверждениями.

В литературе термину «спекание» даются разные определения: «Агломерация индивидуального вещества, взятого в виде порошка при высокой температуре, но ниже его температуры плавления, а также смеси веществ при температуре ниже температуры плавления хотя бы одного из них» [7]. В свою очередь, агломерация понимается как объединение частиц в системы, более устойчивые, чем в случае агрегации (агрегация — объединение различных частиц, которые можно относительно легко разъединить). Другие авторы [8] под спеканием керамики понимают уплотнение и упрочнение полуфабриката в условиях термической активации за счет расходования избыточной энергии порошка по отношению к энергии плотного тела. При этом авторы отмечают, что из техногенных неоргани-

* Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках субсидии по постановлению Правительства РФ № 218 (договор № 02.G25.31.0121, 2014 г.).

* The work has been executed under the support of the RF Ministry of education and science within the frames of Subsidy by the RF Government Decree № 218 (Agreement № 02.G25.31.0121, 2014)

Таблица 1

Характеристика обожженных образцов из глины Сахаровского месторождения

Температура обжига, °С	1000	1050	1100	1150
Плотность, г/см ³	1,85	1,89	1,9	2,2
Водопоглощение, %	13,3	12,6	8	1,5
Прочность при сжатии, МПа	21,88	33,25	61,85	112,5

Таблица 2

Огневая усадка образцов в зависимости от содержания Al₂O₃

Содержание Al ₂ O ₃ , %	0	2	5	10	15	20
Огневая усадка при 1050°С, %	0,2	0,2	0,2	-0,2	-0,4	-0,8
Огневая усадка при 1100°С, %	1,4	1,2	0,8	0,4	0,2	0
Огневая усадка при 1150°С, %	5,6	5,6	5,6	4,6	3,4	2

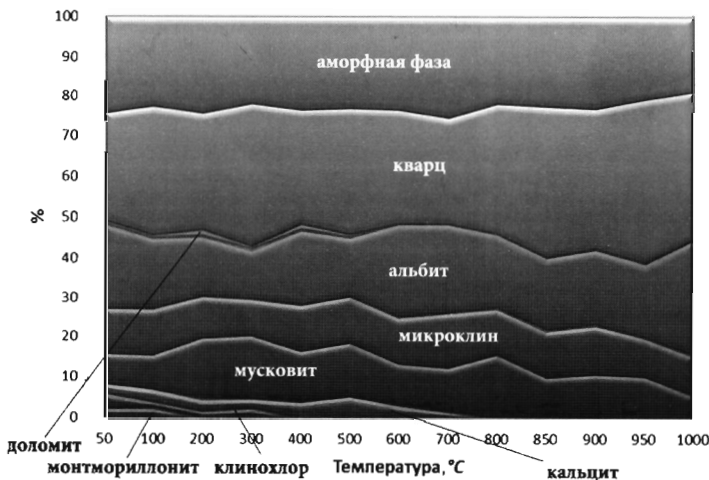


Рис. 1. Изменение минерального состава глины Сахаровского месторождения при температуре от 50 до 1000°С

ческих материалов керамику по составу и строению можно отнести к наиболее сложным объектам.

Для разработки технологии перспективных керамических материалов важно подобрать оптимальный состав керамической массы, спроектировать наиболее экономичный режим обжига. Последнее обстоятельство инициирует важный вопрос — на каком этапе процесс спекания керамики можно считать завершённым, поскольку при разной температуре обжига полуфабриката отмечается разная степень его уплотнения и упрочнения, сопровождаемая существенным изменением фазового состава.

В процессе исследования нами решались следующие задачи:

- исследования глин, кремнистых пород и отходов промышленности для разработки новых составов керамических масс;
- исследование кинетики фазового состава различных керамических масс в процессе обжига;
- исследование структуры керамических образцов и их характеристик;
- разработка предложений для производства инновационных керамических материалов.

Известно [9, 10], что спекание может быть твердофазным, происходить с участием жидкой фазы, часто в их сочетании. Сопоставляя поведение различных керамических масс, мы сочли целесообразным выделить несколько видов керамических масс, которые в процессе обжига формируют существенно отличающиеся друг от друга минеральные фазы, причем эти фазы формируются в различных температурных диапазонах.

Были исследованы следующие глины и кремнистые породы.

1. Полимнеральная глина Сахаровского месторождения Республики Татарстан.
2. Полимнеральная глина Алексеевского месторождения Республики Татарстан.
3. Глина Новоорского месторождения Оренбургской области.
4. Глина Южно-Ушкотинского месторождения Оренбургской области.
5. Глина с повышенным содержанием карбонатов кальция Салмановского месторождения Республики Татарстан,
6. Цеолитсодержащая порода Татарско-Шатрашанского месторождения Республики Татарстан,

Исследования проводились с использованием следующих приборов: рентгенографические — на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) в комплексе с высокотемпературной приставкой; количе-

ственный анализ выполнен в программе Diffrac.eva; электронно-микроскопические — на микроскопе EVO-50XVP; термические — на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 JUPITER (фирма NETZSC, Германия); гранулометрические — на приборе HORIBA LA — 950; механические — на прессе ПМГ — 500 МГК 4 СКБ «Стройприбор» (Россия).

Легкоплавкие полиминеральные глины:

глины Сахаровского и Алексеевского месторождений

Полимнеральная глина Сахаровского месторождения в процессе обжига до 1000°С не образует новых минеральных фаз, за исключением гематита, доля которого менее 1% (рис. 1). В этом интервале температуры происходит разрушение глинистых минералов монтмориллонита и клинохлора, а также завершается диссоциация доломита и кальцита, а их «осколки» переходят в аморфную фазу.

В настоящее время глина Сахаровского месторождения используется для производства рядового кирпича марки 125. На заводе установлена кольцевая печь со съёмным сводом, максимальная температура обжига 1000°С. Мы полагаем, что при температуре обжига до 1000°С не достигается фазовое равновесие, поскольку в аморфной фазе присутствуют активные оксиды кальция и магния, а в составе кристаллической фазы еще сохраняется гидрослюдистый минерал мусковит. При повышении температуры обжига характеристики образцов существенно изменяются (табл. 1).

С подъемом температуры обжига до 1150°С доля аморфной фазы в образцах увеличивается с 23 до 43%, в первую очередь за счет разрушения мусковита и частичного плавления кварца, доля которого снижается с 45 до 26%. С другой стороны, из аморфной фазы кристаллизуется минерал диопсид, доля которого составляет 12%. Такое сочетание аморфной и кристаллической фаз и обеспечивает высокую прочность образцов.

С дальнейшим подъемом температуры обжига до 1180°С доля аморфной фазы в образцах возрастает до 48%, что приводит к их подплавлению; образцы приобретают желтовато-зеленый оттенок, характерный для минерала клинопироксен.

Минеральные фазы керамической массы из глины Алексеевского месторождения с изменением температуры обжига схожи с глиной Сахаровского месторождения.

Глина Алексеевского месторождения в настоящее время используется в композиции с другими глинами для производства лицевого кирпича. С целью их модификации было предложено использование техногенных модификаторов.

В качестве техногенного модификатора был выбран отход нефтедобычи – нефтяной шлам, который по результатам термических исследований демонстрирует значительный экзотермический эффект, связанный с выгоранием углеводородов, количество которых оценивается в 12–13%.

При добавлении 7% нефтяного шлама в алексеевскую глину после обжига при 1000°C в фазовом составе керамики содержание аморфной фазы составляет 25, кварца – 43, полевого шпата – 26, авгита – 6%. Изменение фазового состава по сравнению с керамикой из глины без нефтяного шлама мы объясняем восстановительной средой, которая формируется при выгорании нефтяных фракций, а также составом самого шлама. Образцы имеют водопоглощение 13,6%, прочность при сжатии – 32,4 МПа.

С целью повышения тугоплавкости керамической массы были проведены модельные эксперименты с модификатором в виде дисперсного оксида алюминия. Исследования показали, что с увеличением содержания Al_2O_3 существенно снижается огневая усадка образцов, а при температуре обжига 1050°C она приобретает отрицательные значения, т. е. при обжиге образцы расширяются (табл. 2).

Образцы керамики из глины Алексеевского месторождения с 2% оксида алюминия после обжига при 1150°C имеют плотность 2,2 г/см³, водопоглощение 2,3%, прочность при сжатии 105,4 МПа.

На основании данных модельного эксперимента было предложено использовать в качестве модификатора промышленные отходы с высоким содержанием оксида алюминия.

На рязе предприятия нефтехимического комплекса в процессе дегидрирования парафиновых углеводородов образуется отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201 (отходы производства ТУ 38.103544–89). Было исследовано влияние техногенного модификатора, полученного с завода ОАО «Нижекамскнефтехим» (далее модификатор Z), на характеристики керамики из глины Алексеевского и Сахаровского месторождений.

Образцы из глины Алексеевского месторождения при температуре обжига выше 1100°C начинают терять форму, однако добавка модификатора Z позволяет поднять их тугоплавкость. После обжига при 1170° в фазовом составе образца с 10% модификатора Z содержание аморфной фазы составляет – 75, кварца – 13, полевых шпатов – 10, гематита – 1%. Оксид алюминия в фазовом составе не фиксируется, т. е. он вступил во взаимодействие с другими компонентами керамической массы; мы полагаем, что этим и объясняется повышение тугоплавкости. Образец обладает высокой прочностью – 96,3 МПа, плотностью 2,07 г/см³, водопоглощением 1,7%, что соответствует требованиям к керамическому клинкеру.

Положительный эффект от применения модификатора Z отмечается и с глинами других месторождений. Характеристики образца керамики из глины Сахаровского месторождения с 2% модификатора Z после обжига при 1150°C следующие: плотность 2,15 г/см³, водопоглощение 2%, прочность при сжатии 109,6 МПа.

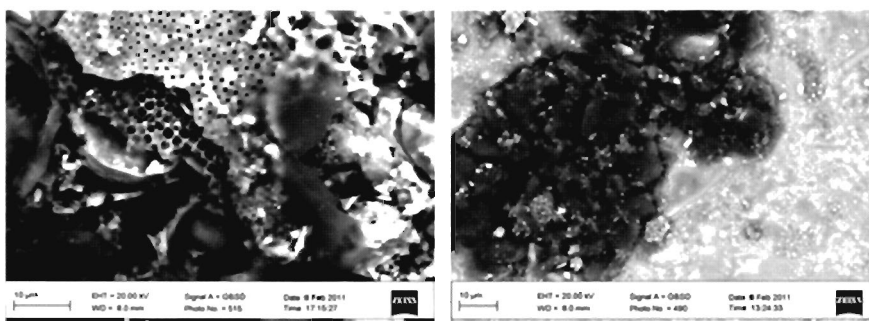


Рис. 2. РЭМ изображение керамики из глины Алексеевского месторождения с 30% диатомита. $T_{обж} = 1150^\circ C$

В его фазовом составе аморфной фазы – 60, кварца – 20, гематита – 2, альбита – 9, пироксена – 9%.

Можно сделать вывод, что состав и структура образцов керамики из глины с модификатором Z определяют их высокие прочностные характеристики, однако это отмечается только температуре обжига выше 1100°C. Мы полагаем, что оксид алюминия, являющийся преобладающим компонентом модификатора Z, при температуре ниже 1100°C остается инертным и не вступает во взаимодействие, наоборот, его присутствие может несколько снизить прочностные характеристики.

Другим модификатором легкоплавких полиминеральных глин могут быть кремнистые породы с высоким содержанием аморфного кремнезема – диатомиты и трепелы. При модификации глины Алексеевского месторождения диатомитом после обжига при 1000°C формируется пористая структура. С повышением температуры обжига до 1150°C образцы сильно уплотняются, значительно возрастает доля аморфной фазы, прочность при сжатии возрастает до 150 МПа (рис. 2).

Глины с высоким содержанием оксида алюминия:
глины Новоорского и Южно-Ушкотинского месторождений

Сырье с высоким содержанием каолина традиционно считается [11] наиболее ценным для производства керамики.

В химическом составе **глины Новоорского месторождения** содержание оксида алюминия составляет 23,7%, что позволяет ее отнести к каолинам.

При подъеме температуры до 400°C заметных изменений фазового состава новоорского каолина не установлено, однако уже при 500°C отмечается суще-

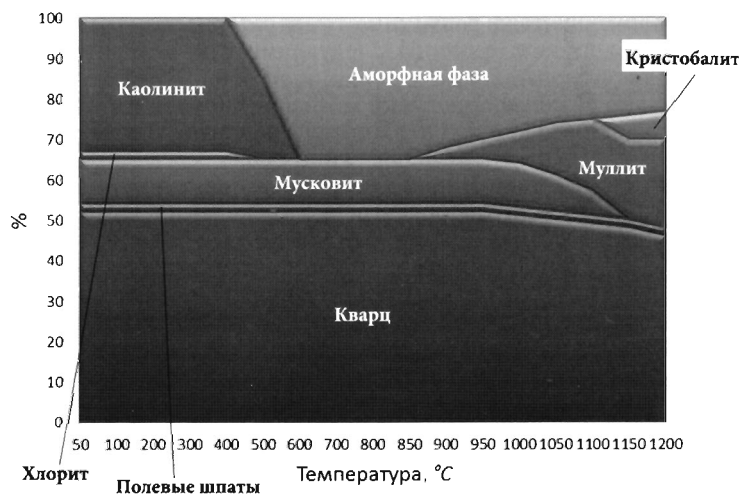


Рис. 3. Изменение минерального состава глины Южно-Ушкотинского месторождения при подъеме температуры от 50 до 1200°C

Таблица 3

Компоненты сырья для производства керамической плитки в XX в.

Исторический период	Компоненты сырья для производства керамической плитки, %			
	Каолин	Пластичные глины	Полевые шпаты	Кварц
Первая половина XX в.	35–45	12–18	27–32	12–18
Вторая половина XX в.	12–18	27–32	42–48	5–10

ственное уменьшение каолинита (с 60 до 20%), сопровождаемое заметным увеличением доли рентгеноаморфной фазы (с 19 до 32%); одновременно несколько увеличивается доля кварца. В результате разложение каолинита образуются высокодисперсные оксиды кремния и алюминия. При температуре 600°C разрушение каолинита завершается, что сопровождается некоторым приростом рентгеноаморфной фазы, которая достигает максимального значения (34–35%). В интервале температуры 600–700°C отмечается заметный прирост содержания кварца, а при дальнейшем подъеме температуры в интервале 800–1000°C осуществляется синтез муллита, при этом содержание кварца достигает максимального значения (40%). При температуре 1050°C определенная доля кварца переходит в высокотемпературную модификацию – кристобалит, одновременно происходит синтез других кристаллических новообразований – полевых шпатов, естественно, что в этих реакциях синтеза принимает участие кварц, что сопровождается снижением его доли. В интервале температуры 1050–1200°C синтез муллита продолжается, его доля достигает 38%, одновременно снижается доля кварца, полностью исчезает мусковит и заметно (с 33 до 24%) убывает доля рентгеноаморфной фазы. Заслуживает внимание то обстоятельство, что по мере остывания исследуемого образца процесс кристаллизации в нем продолжается, в результате доля аморфной фазы сокращается до 16%, кварц продолжает участие в синтезе муллита, доля которого возрастает до 51%.

В глине Южно-Ушкотинского месторождения содержание каолинита существенно ниже, зато кварца – значительно выше. В процессе обжига (рис. 3) при температуре 400°C начинается разложение глинистого минерала хлорита, а после 500°C он уже не фиксируется. Гидрослюдястый минерал мусковит сохраняется до температуры 1050°C, а после 1150°C он также не фиксируется. Синтез муллита происходит при той же температуре, что и при обжиге новоорского каолина. В значительной степени глина представлена зернами кварца размером до 50 мкм, его доля остается высокой и после обжига, что существенно отличает эту глину от каолина Новоорского месторождения.

Образцы керамики из глин Новоорского и Южно-Ушкотинского месторождений отличаются высокой тугоплавкостью, сохраняют форму до температуры обжига 1250°C.

Из каолиновых глин получают высококачественные лицевые керамические материалы, проблема состоит в том, что эти глины достаточно дефицитны. Мировые запасы каолинового сырья составляют приблизительно 16 млрд т. [12]. Запасы России оцениваются в 400 млн т. В этой связи начиная с середины прошлого века для производства высококачественной лицевой керамики в европейских странах [13] используется сырье со значительно меньшим содержанием каолина (табл. 3). Одной из причин этого явилась пе-

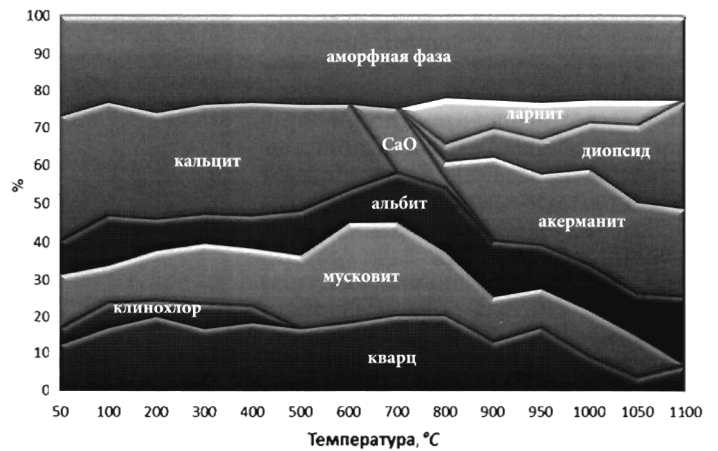


Рис. 4. Изменение минерального состава глины Салмановского месторождения при температуре от 50 до 1100°C

редход на скоростные методы обжига, при которых высокое содержание каолина является нежелательным. Одновременно это позволило снизить затраты на сырье.

По данным итальянских исследователей эта тенденция продолжается и в настоящее время, что стимулирует дальнейший поиск доступных и более дешевых компонентов керамического сырья.

Следствием уменьшения в керамическом сырье доли пластичных глин в пользу увеличения полевых шпатов и других непластичных материалов стало существенное снижение времени сушки и обжига, а также снижение плотности обожженного материала. Это привело к повышению производительности технологического оборудования и существенному снижению энергоемкости производства. В то же время это вызвало снижение прочности сырья и увеличение затрат на измельчение сырья, однако эти факторы были признаны менее значимыми.

Учитывая состояние запасов и обозначенные выше тенденции, использование каолиновых глин в строительной керамике целесообразно только для модификации полиминерального сырья.

Глины и кремнистые породы с высоким содержанием карбонатов:

глина Салмановского месторождения

В отличие от каолиновых, глины с повышенным содержанием карбонатов кальция и магния в процессе обжига не образуют муллита, а образуют силикаты

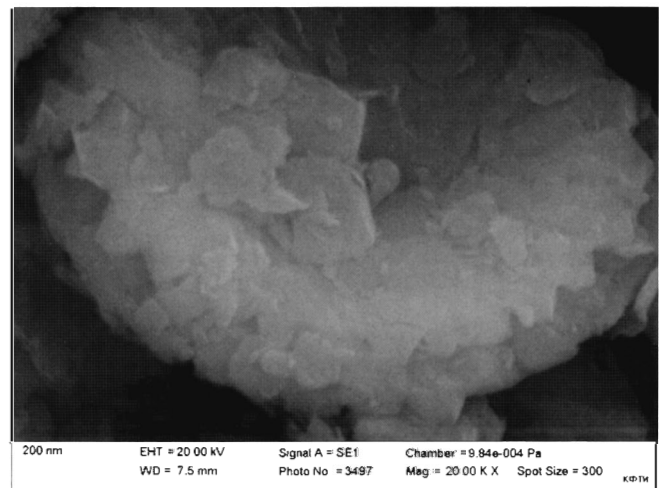


Рис. 5. РЭМ изображение глины Салмановского месторождения, фрагмент с высоким содержанием кальцита

кальция и магния, в том числе диоксид, акерманит, ларнит (рис. 4).

В литературе отмечается, что диссоциация карбонатов в керамической массе происходит при температуре 950–1000°C, однако нашими исследованиями показано, что при температуре обжига 600°C как доломит, так и кальцит не наблюдаются. При температуре обжига 800°C уже фиксируются результаты синтеза образовавшихся в результате диссоциации оксидов кальция и магния с оксидом кремния в виде пироксенов. Мы полагаем, что диссоциация карбонатов при более низкой температуре связана с наличием в системе ионов натрия, образовавшихся в результате разрушения глинистых минералов.

Известно [14], что диопсид ($\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$) отличается высокой химической устойчивостью, образует непрерывный ряд твердых растворов. Акерманит – минерал группы мелилита ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$) синтезируется наряду с ларнитом и диопсидом начиная с температуры 700°C. Ларнит ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) в системе $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2$ не имеет при обычных условиях области стабильного существования. Температурная область метастабильного существования – от комнатной до 670–700°C. Переход метастабильной β -формы в стабильную γ -форму сопровождается значительным увеличением молярного объема, что вызывает самопроизвольную диспергацию (рассыпание) спеченных материалов, богатых ортосиликатом кальция. В этой связи наличие этой фазы в керамических материалах является нежелательным. После обжига салмановской глины при температуре 1100°C ларнит уже не фиксируется, а доля диопсида увеличивается, это означает, что остаются только устойчивые минеральные фазы.

Карбонаты в салмановской глине представлены высокодисперсными образованиями в виде лепестков толщиной в десятки нанометров (рис. 5), которые формируют своеобразные бутоны.

После обжига салмановской глины при температуре 900°C получены образцы плотностью 1,47 г/см³, и водопоглощением 30%. С повышением температуры обжига образцы практически не претерпевают огневой усадки, водопоглощение их остается достаточно высоким (табл. 4).

Следовательно, салмановскую глину необходимо модифицировать. Для поиска эффективного модификатора были поставлены модельные эксперименты по обжигу образцов керамики из аморфного диоксида кремния с добавкой 10% портландита. Образцы кера-

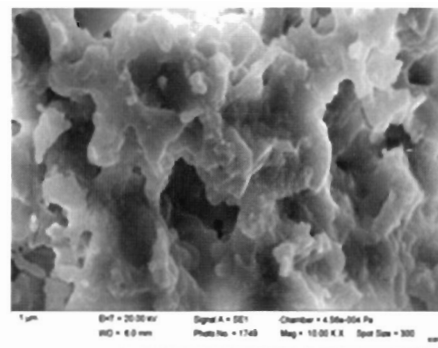
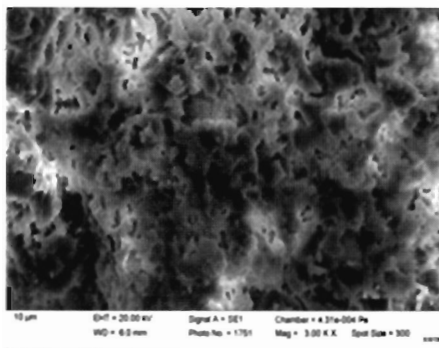


Рис. 6. РЭМ изображение образца керамики из композиции глин Салмановского и Алексеевского месторождений с 10% диатомита. $T_{\text{обж}} = 1150^\circ\text{C}$

Таблица 4

Характеристики образцов керамики из глины Салмановского месторождения

Температура обжига, °C	1000	1050	1100	1150
Плотность, г/см ³	1,74	1,79	1,80	1,82
Водопоглощение, %	15,3	15,2	13,4	12,8

Таблица 5

Характеристика керамики из глины Сахаровского месторождения с добавкой цеолитсодержащей породы

Содержание модификатора, %	2	5	10	15
Плотность, г/см ³	<u>1,82</u> 2,11*	<u>1,82</u> 2,11	<u>1,79</u> 2,11	<u>1,77</u> 2,11
Водопоглощение, %	<u>15</u> 3	<u>15,3</u> 2,6	<u>16</u> 3	<u>16,8</u> 3,5
Прочность при сжатии, МПа	<u>32,2</u> 152,6	<u>29,5</u> 122,9	<u>28,5</u> 125	<u>32,9</u> 124
* над чертой показатель при температуре обжига 900°C, под – при 1150°C				

мики из аморфного диоксида кремния с добавкой 10% портландита после обжига при 1000°C обладают пористой структурой. Судя по элементному составу, синтезированные силикаты кальция представлены волластонитом, размер их зерен менее 1 мкм. В следующих модельных экспериментах к салмановской глине добавили 10% аморфного кремнезема, сформованные образцы обожгли при температуре 1000 и 1100°C. В их фазовом составе наряду с кварцем только устойчивые минералы – геленит и волластонит. Образцы отличаются светлыми тонами, достаточной прочно-

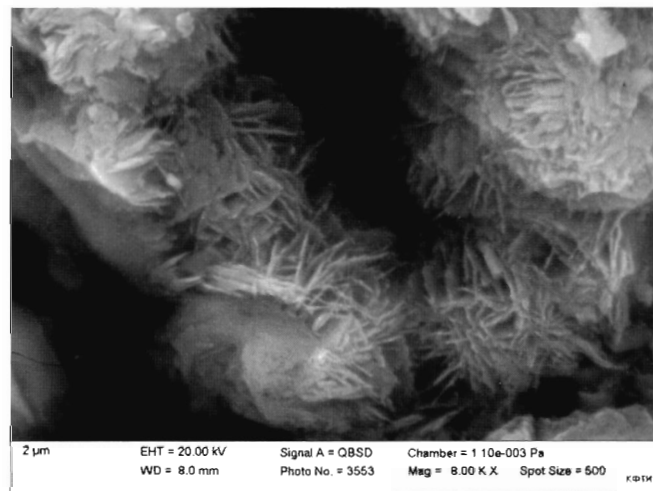


Рис. 8. РЭМ изображение цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения. Минерал клиноптилолит

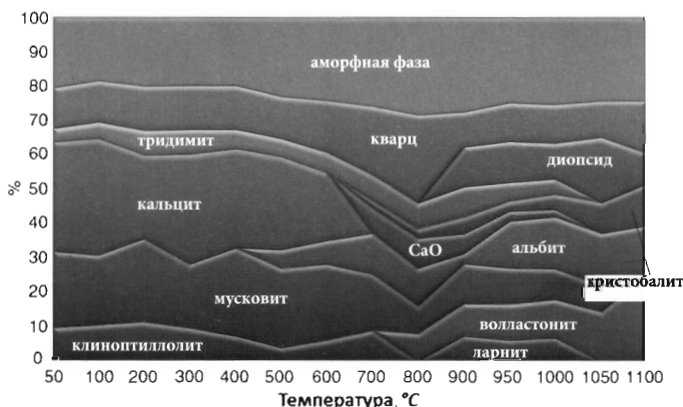


Рис. 7. Диаграмма изменения фазового состава цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения

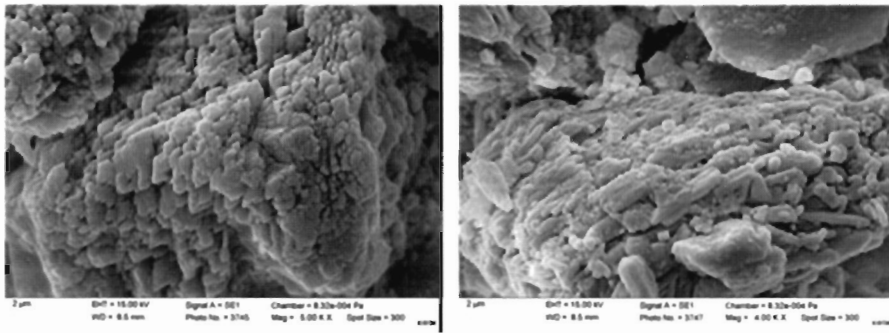


Рис. 9. РЭМ изображение образца керамики из глины Сахаровского месторождения с добавкой 10% цеолитсодержащей породы после обжига при 900°С

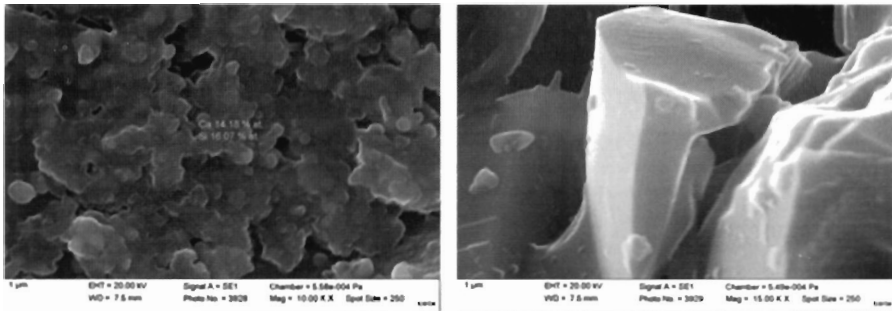


Рис. 10. РЭМ изображение образцов из композиции салмановской и сахаровской глин в соотношении 2:8 после обжига при 1000°С

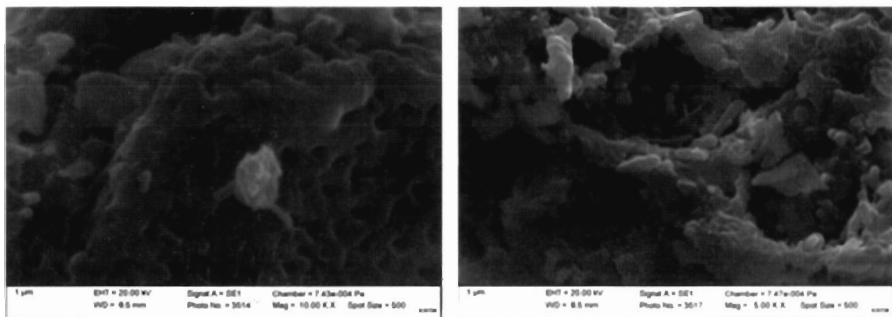


Рис. 11. РЭМ изображение фрагмента кирпича завода «Алексеевская керамика»

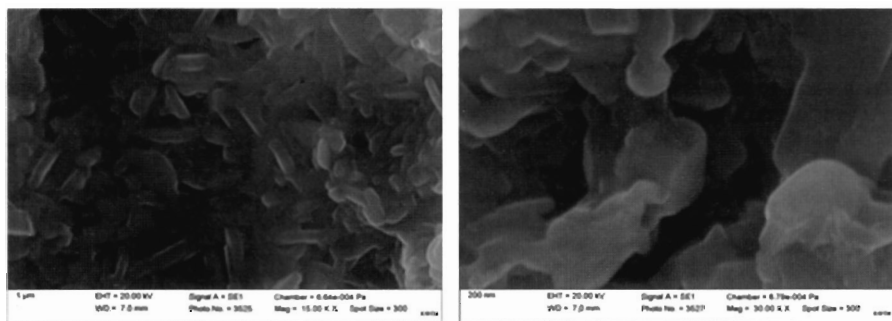


Рис. 12. РЭМ изображение фрагмента кирпича завода «Алексеевская керамика»

стью (25 МПа), однако имеют водопоглощение более 28%.

Опираясь на эти результаты, в целях снижения водопоглощения и недопущения синтеза неустойчивых минеральных фаз был предложен следующий состав керамической массы: глина Алексеевского месторождения 40%, Салмановского месторождения – 50%, диатомита – 10%. Образцы этого состава после обжига при 1150°С имеют плотность 1,91 г/см³, их структура представляет собой плот-

ные слоистые образования, крупные поры отсутствуют (рис. 6).

Эффективным модификатором глины Сахаровского месторождения могут быть и цеолитсодержащие породы. Специалисты по супрамолекулярной химии дают такое их определение: «Цеолиты – это пористые алюмосиликаты, в которых обычно анионный каркас сбалансирован катионами, как правило, расположенными внутри твердых полостей или каналов, но их не заполняют» [15].

Исследования цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения выявили ее специфические характеристики (рис. 7).

1. Установлено, что при обжиге цеолитсодержащей породы при температуре 800°С синтезируется волластонит, а с подъемом температуры обжига до 1100° его доля в составе кристаллической фазы керамического материала возрастает с 11 до 33%.

2. Наряду с волластонитом вслед за диссоциацией карбонатов, по мере вступления в реакцию твердофазного синтеза оксида кальция формируются ортосиликат кальция (ларнит) и диопсид. Общее количество силикатов кальция при температуре обжига 1100°С составляет 45%, тогда как содержание в образце алюмосиликатов (альбит) составляет всего 19%.

3. Выявлено, что цеолиты в породе Татарско-Шатрашанского месторождения представлены минералом клиноптилолит, для которого характерно высокое соотношение Si/Al. В наших исследованиях содержание атомов кремния и алюминия составляет 20:1. При температуре 800°С клиноптилолит полностью разрушается, образуя аморфный диоксид кремния в высокодисперсном состоянии, который активно вступает во взаимодействие с оксидом кальция при сравнительно низкой температуре обжига. Это обстоятельство позволяет считать цеолитсодержащую породу весьма эффективной добавкой, которая позволит снизить энергоёмкость керамического производства.

4. Определенная доля аморфного кремнезема после разрушения минерала клиноптилолит с повышением температуры обжига кристаллизуется в кристобалит.

5. Содержание гидрослюдянистого минерала мусковит при температуре свыше 700°С сокращается, а при 1100°С он полностью разрушается, в системе остаются только устойчивые минеральные фазы.

6. С подъемом температуры обжига до 1100°С содержание рентгеноаморфной фазы увеличивается с 26 до 32%.

Исследования структуры цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения выявили, что цеолиты в породе представлены чрезвычайно высокодисперсными образованиями (рис. 8). Такая структура имеет высокую удельную поверхность, что и объясняет высокую реакционную способность клиноптилолита.

Образцы керамики из глины Сахаровского месторождения, мо-

дифицированной цеолитсодержащей породой, после энергосберегающего обжига при 900°C формируют структуру с высоким содержанием силикатов кальция (рис. 9).

Образцы сочетают хорошие прочностные и теплотехнические характеристики. С повышением температуры обжига прочность образцов возрастает, а водопоглощение снижается (табл. 5).

Можно считать перспективной композицию из глин Салмановского и Сахаровского месторождений. После обжига при 1000°C образцы сочетают высокие прочностные и теплотехнические характеристики. Их структура отличается разнообразием, в зависимости от соотношения атомов кальция и кремния (рис. 10).

Результаты представленной работы использованы в действующем производстве строительной керамики. В настоящее время на заводе ОАО «Алексеевская керамика» из композиции глин Салмановского, Алексеевского и Сахаровского месторождений произ-

водится качественный лицевой кирпич цвета «слоновая кость». Фазовый состав керамического камня, %: кварца 31, волластонита 20, альбита 16, ангидрита 2, магнетита 2, аморфной фазы 29.

В структуре кирпича «слоновая кость» отмечается (рис. 11) равномерное распределение пор микрометрического и нанометрового размера, что позволяет производить сочетать высокие прочностные и теплотехнические характеристики.

Синтезированные в процессе обжига кристаллические новообразования достаточно плотно прилегают друг к другу, обеспечивая высокие прочностные характеристики (рис. 12).

При комбинировании различных глин и кремнистых пород, а также модификации техногенными добавками при соответствующих режимах обжига, открывается возможность получения керамики с заранее заданным фазовым составом, а значит с требуемыми характеристиками.

Список литературы

1. Мерер Х. Диффузия в твердых телах / Пер. с англ.: Научное издание. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 536 с.
2. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Издательство Московского университета «Наука», 2006. 400 с.
3. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. 237 с.
4. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Фазовый состав керамического кирпича Астраханского кремля // *Стекло и керамика*. 2014. № 3. С. 33–36.
5. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Фазовый состав керамических изделий на основе отходов горючих сланцев, углеобогащения, нефтедобычи и золошлаковых материалов // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2013. Т. 15. № 4. С. 82–95.
6. Петелин А.Д., Сапрыкин В.И., Клевакин В.А., Клевакина Е.В. Особенности применения глин Нижнеуловского месторождения в производстве керамического кирпича // *Строительные материалы*. 2015. № 4. С. 28–30.
7. Сайфуллин Р.С., Сайфуллин А.Р. Современная химико-физическая энциклопедия – лексикон. Казань: Издательство «Фэн» АН РТ, 2010. 696 с.
8. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.С. Оксидная керамика и огнеупоры. Спекание и ползучесть. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.
9. Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Мосин Ю.М., Скидан Б.С. Химическая технология керамики. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2011. 496 с.
10. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела. М.: Научный мир, 2009. 328 с.
11. Emiliani G.P., Corbata F. Tecnologia ceramica. Le materie prime. Faenza Editrice. 2001. 198 p.
12. Горбачев Б.Ф., Красникова Е.В. Состояние и возможные пути развития сырьевой базы каолинов, огнеупорных и тугоплавких глин в Российской Федерации // *Строительные материалы*. 2015. № 4. С. 6–17.
13. Biffi G. Book for the production of ceramic tiles. Faenza Editoriale, 2003. 376 p.
14. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.Б. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: структура и свойства. М.: Стройиздат, 1994. 564 с.
15. Стид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия / Пер. с англ. В 2 т. / Джонатан В. Стид., Джерри Л. Этвуд. М.: ИКЦ «Академкнига». Т. 1. 2007. 480 с.

References

1. Merer Kh. Diffuziya v tverdykh telakh [Diffusion in Solids. Translation from English: Scientific publication]. Dolgoprudny: «Intellect». 2011. 536 p.
2. Tret'yakov Yu.D., Putlyayev V.I. Vvedenie v khimiyu tverdogo faznykh materialov [Introduction to the chemistry of solid-phase materials]. Moscow: «Nauka». 2006. 400 p.
3. Kingeri U.D. Vvedenie v keramiku [Introduction into ceramics]. Moscow: Stroiizdat. 1967. 237 p.
4. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Phase composition of Astrakhan kreml ceramic bricks. *Steklo i keramika*. 2013. No. 3, pp. 33–36. (In Russian).
5. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Phase composition of ceramics on the basis of waste oil shale, coal washing, oil and ash and slag. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2013. Vol. 15. No. 4, pp. 82–95. (In Russian).
6. Petelin A.D., Saprykin V.I., Klevakin V.A., Klevakina E.V. Features of the use of Nizhneuvolsky deposit clays in production of ceramic brick. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 4, pp. 28–30. (In Russian).
7. Saifullin R.S., Saifullin A.R. Sovremennaya khimiko-fizicheskaya entsiklopediya – leksikon [Modern chemical and physical encyclopedia – lexicon]. Kazan': «Fen» AN RT. 2010. 696 p.
8. Bakunov V.S., Belyakov A.V., Lukin E.S., Shayakhmetov U.S. Oksidnaya keramika i ogneupory. Spekanie i polzuchest' [Oxide ceramics and refractories. Sintering and creep]. Moscow: MUCTR named after D.I. Mendeleev. 2007. 584 p.
9. Andrianov N.T., Balkevich V.L., Belyakov A.V., Vlasov A.S., Guzman I.Ya., Lukin E.S., Mosin Yu.M., Skidan B.S. Khimicheskaya tekhnologiya keramiki [Chemical engineering ceramics]. Moscow: OOO RIF «Stroimaterialy». 2011. 496 p.
10. Yaroslavtsev A.B. Khimiya tverdogo tela [Solid State Chemistry]. Moscow: Nauchnyi mir. 2009. 328 p.
11. Emiliani G.P., Corbata F. Tecnologia ceramica. Le materie prime. Faenza Editrice. 2001. 198 p.
12. Gorbachev B.F., Krasnikova E.V. State and possible ways of development of raw material base of kaolins, refractory and high-melting clays in the Russian Federation. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 4, pp. 6–17. (In Russian).
13. Biffi G. Book for the production of ceramic tiles. Faenza Editoriale, 2003. 376 p.
14. Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Abakumov A.B. Vyazhushchie, keramika i steklokristallicheskie materialy: struktura i svoystva [Cementing, ceramics, and glass-crystalline materials: structure and properties.]. Moscow: Stroiizdat. 1994. 564 p.
15. Stid Dzh. V., Ertvud Dzh. L. Supramolekulyarnaya khimiya [Supramolecular chemistry. Trans. from English. In 2 Vol.]. Moscow: «Akademkniga», Vol. 1. 2007. 480 p.