

УДК 691.33

Р.А. Салахова – аспирант, научный сотрудник

В.Г. Ласточкин – аспирант, инженер

E-mail: renata.salakhova@gmail.com

Всероссийский научно-исследовательский институт строительных материалов и конструкций им. П.П. Будникова

А.М. Салахов – кандидат технических наук, консультант

ОАО «Алексеевская керамика»

Т.З. Лыгина – доктор геолого-минералогических наук, профессор

ФГУП «ЦНИИгеолнатурд»

Е.С. Нефедьев – доктор химических наук, профессор

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева

ПРОИЗВОДСТВО КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: ОПЫТ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ПОКОЛЕНИЙ И СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены возможности модификации сырья и соответствующей модернизации производства с целью получения высококачественного кирпича, основываясь на опыт поколений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: керамика, исторический опыт, модификация сырья, модернизация оборудования.

R.A. Salakhova – post-graduate student, staff scientist

V.G. Lastochkin – post-graduate student, engineer

The All-Russia Scientific Research Institute of Building Materials and Designs of P.P. Budnikova

A.M. Salakhov – candidate of technical sciences, adviser

Joint Stock Company «Alekseevsk ceramics»

T.Z. Lygina – doctor of geological minerals sciences, professor

The Central Scientific Research Institute of Geology of Industrial Minerals

E.S. Nefediev – doctor of chemical sciences, professor

Kazan State Technical University of A.N. Tupolev

MANUFACTURE OF CERAMIC MATERIALS: EXPERIENCE OF PREVIOUS GENERATIONS AND MODERN WORKINGS OUT

ABSTRACT

In article possibilities of updating of raw materials and corresponding modernization of manufacture for the purpose of reception of a high-quality brick are considered (examined), being based on experience of generations.

KEYWORDS: ceramics, historical experience, raw materials updating, equipment modernization.

Принятая правительством России программа существенного увеличения объемов жилищного строительства ставит задачу правильного выбора строительных материалов, сочетающих в себе высокие функциональные характеристики с требованиями экономичности. Благодаря уникальным сочетаниям эксплуатационных характеристик, объемы производства изделий строительной керамики неуклонно растут [1, 2]. Республика Татарстан богата традициями производства различных керамических материалов. На территории Алексеевского района находится населенный пункт Билярск, в X-XI веках это был процветающий город – столица достаточно крупного средневекового государства – Волжской Булгарии. Отличительной чертой этого средневекового государства являлось интенсивное развитие керамических ремесел. В местном музее демонстрируются керамические трубы для подачи горячей и холодной воды в общественные бани, города были обеспечены системой централизованного водоснабжения. Сотни метров керамических труб, несмотря на тысячелетний возраст, прекрасно сохранились.

Еще в XIX веке археологи и историки обратили внимание на своеобразные сосуды, благодаря своей форме получившие название сфероконусы. Отличительной характеристикой этих изделий является их поразительно высокая прочность, благодаря чему многие из них прекрасно сохранились.



Рис. 1. Сфероконусы. Музей в Билярске, Республика Татарстан

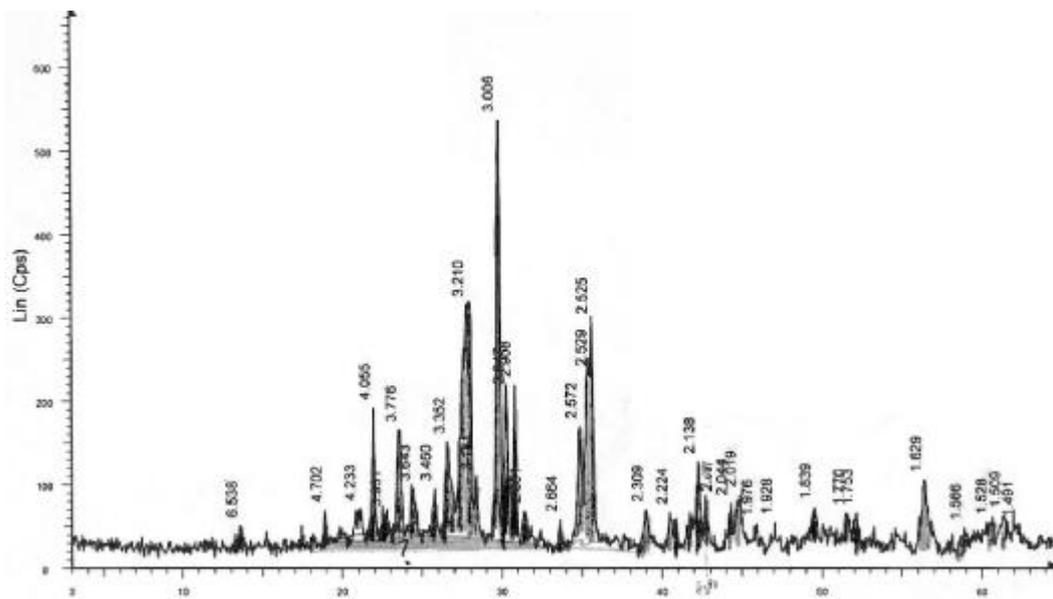


Рис. 2. Дифрактограмма сфероконуса

Твердость сфероконусов по шкале Мооса составляет 7-8, что соответствует твердости кварца. Есть основания полагать, что температура обжига этих изделий была близка к температуре гомогенизации полевых шпатов, то есть 1050-1100 °С. Рентгенографические исследования фрагментов сфероконусов показали преимущественное содержание основного плагиоклаза ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), моноклинного пироксена $[\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})(\text{SiO}_3)_2]$ и незначительную долю рентгеноаморфной фазы. Особо отметим, что в образцах не установлено содержания муллита, это означает, что для производства таких изделий использовались глины, не содержащие каолинит.

РЭМ-фото образцов, выполненных на сканирующем электронном микроскопе EVO-50XVP, демонстрирует гетерогенный характер микроструктуры, выражающийся в наличии достаточно крупных реликтовых включений и пор.

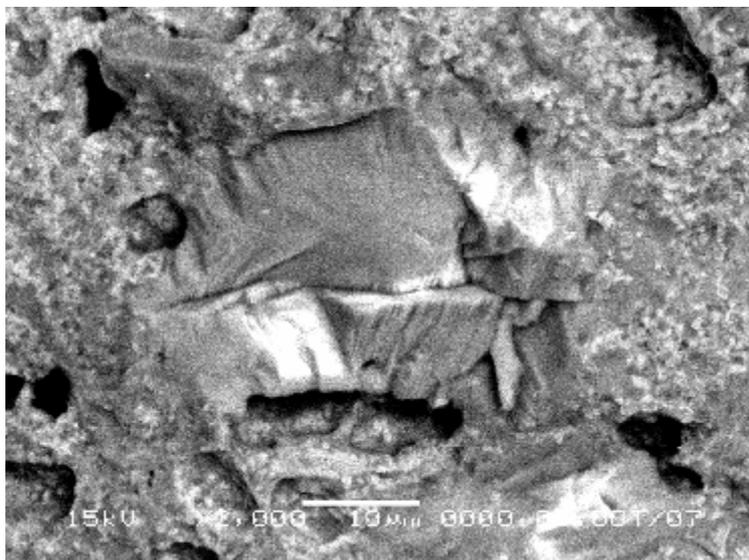


Рис. 3. РЭМ-фото сфероконуса, увеличение 2000.
Крупнозернистое включение калиевого полевого шпата

Высокие прочностные свойства сфероконусов можно объяснить трехмерной сеткой из кристаллических новообразований, преимущественные размеры пор составляют 1-5 мкм. Крупнозернистые включения полевых шпатов (до 15 мкм) не снижают прочности изделий, благодаря тому, что по составу и структуре незначительно отличаются от кристаллических новообразований, представленных пироксенами, что обеспечивает их высокую связность.

Отмечая чрезвычайно «пестрый» атомарный состав и гетерогенность системы, мы зафиксировали практически тождественные физические свойства изделий: высокую прочность, твердость, коррозионную стойкость.

Для внешне аperiодичных структур характерны особые процессы упорядоченности.

Мы можем извлечь уроки из опыта производства керамики, которым обладали 1000 лет назад ремесленники Волжской Булгарии.

1. При производстве керамических сфероконусов не применялись грубодисперсные включения (отсутствие на снимках крупных зерен кварца).
2. Высокие эксплуатационные характеристики изделий достигались при использовании различного сырья, существенно отличающегося по химическому составу.
3. Изделия производились из местных, не каолиновых глин (отсутствие муллита на рентгенограмме образцов, обожженных при температуре свыше 1050 °С).
4. Прочностные свойства изделий не связаны с наличием или отсутствием какого-либо одного кристаллического новообразования, а определяются всей совокупностью фаз вместе с микроструктурой.

Другим важным центром республики, где сформировались прекрасные традиции производства керамики, является город Елабуга, недавно отметивший свой тысячелетний юбилей. В усадьбе известного в России XIX века хлебопромышленника Стахеева прекрасно сохранились чудесные изразцы – продукт производства местных мастеров. Наряду с изразцами, в Елабуге производили прекрасную напольную плитку, ею выложены полы педагогического университета, который сегодня носит имя Стахеева.

Недалеко от Елабуги находится Менделеевский химический завод – одно из старейших химических предприятий России. Еще в XIX веке на заводе производились исключительно чистые химические продукты. Для производства использовались различные кислоты, для хранения и транспортировки которых – керамические сосуды и трубопроводы. В заводском музее два зала посвящено керамике. Особое восхищение вызывает запорная арматура из керамики, выполненная с исключительной точностью.

Такие изделия можно рассматривать как предшественники технической керамики, над созданием которой трудились выдающиеся ученые России, в том числе и Д.И. Менделеев.

Исторически под керамикой понимали изделия и материалы, получаемые спеканием глин и их смесей с минеральными добавками. Сегодня керамическим и называют любые поликристаллические

материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Трудно установить дату, когда на промышленную арену вышла керамика, которую теперь называют высокотехнологичной. В зарубежной литературе за эту дату принято считать 1891 год, когда молодой ученый Эдвард Ачесон в попытке воссоздать африканские алмазы изобрел карбид кремния – первый искусственный материал с твердостью, достаточной для резки стекла. Ачесон запатентовал свой материал под маркой «Карборундум», также была названа и основанная им компания, которая в течение многих лет разрабатывала различные модификации карбида кремния. К сожалению, в России мало уделяли внимания патентной защите и пропаганде своих достижений, поэтому приоритет в создании технической керамики принадлежит не нашей стране. Российским ученым и инженерам есть чем гордиться. Мало кто знает, что в начале XX века Россия была самым крупным в мире производителем черепицы. На территории Татарстана черепицу производили в Казани, Чистополе, Елабуге, селе Пестрецы, кстати, там функционировало и училище керамиков.



Рис. 4. Черепица XIX века из села Пестрецы

К сожалению, не были запатентованы и разработки по производству широко распространенной сегодня пустотелой керамики. Еще в 1836 г. при строительстве библиотеки Казанского императорского университета с успехом были применены пустотелые керамические блоки размером 10НФ для сводов большого зала. Недавние исследования показали, что пустотелые блоки и свод библиотеки находятся в прекрасном состоянии.

Сегодня в Татарстане методично развивают и приумножают традиции производства керамики. Ежегодно в республике вводятся в действие новые цеха и даже целые заводы по производству современной строительной керамики.

В целях организации масштабного производства лицевого кирпича объемного окрашивания нам была поставлена задача модифицировать малопластичные суглинки, которые являются наиболее распространенным сырьем Поволжского региона.

После длительных исследований в качестве первого модификатора был выбран мергель Максимковского месторождения Тетюшского района Республики Татарстан. Отличительной чертой этого мергеля является то, что его карбонатные составляющие представлены высокодисперсными органомными включениями. Благодаря их форме, мы назвали их «пуговичками».

Химический состав Максимковского мергеля представлен следующим образом: SiO_2 – 33,24 %, Al_2O_3 – 11,36 %, TiO_2 – 0,58 %, Fe_2O_3 – 3,17 %, FeO – 0,41 %, MnO – 0,04 %, CaO – 24,57 %, MgO – 1,52 %, Na_2O – 1,52 %, K_2O – 2,03 %, SO_3 – 0,28 %, кварца – 8,23 %, п.п.п – 22,82 %.

Атомарный состав карбонатных включений (в процентах), установленный рентгеновским дисперсионно-энергетическим спектрометром (ДЭС), дает следующие результаты: углерод – 25,94; кислород – 61,03; алюминий – 0,69; кремний – 4,91; калий – 0,21; кальций – 7,04. По сравнению с кальцитом отмечается избыток углерода по отношению к кальцию.

Нами установлено, что добавка Максимковского мергеля к красножгущимся глинам различных месторождений (Алексеевского, Кошачковского, Шеланговского) позволяет значительно улучшить

технологические свойства, среди которых не последнее место занимает снижение чувствительности керамической массы к сушке.

Отсюда следует, что добавка мергеля, улучшая реологические свойства глиномассы (число пластичности), в то же время приводит к формированию в ней определенной структуры, обеспечивающей снижение усадки при сушке. Мы полагаем, что оба явления (увеличение числа пластичности и снижение воздушной усадки) обусловлены созданием в глиномассе коагуляционной структуры.

Результаты наших исследований хорошо коррелируют с данными, представленными 17 декабря 2009 г. в КГТУ в кандидатской диссертации Скворцова А.В. «Электрокинетический потенциал глиняных масс и его влияние на технологические свойства керамических материалов». В диссертации с позиции коллоидной химии показана взаимосвязь критической влажности керамических масс с их воздушной усадкой на примере влияния Максимковского мергеля на сушильные свойства глин и суглинков.

По результатам термogrавиметрических исследований было отмечено, что температурный максимум эндоэффекта диссоциации мергеля составляет 760-780 °С, тогда как из литературных источников известно, что термическая диссоциация кальцита, связанная с его разложением до оксида кальция и углекислого газа, происходит при температуре более 800 °С (максимум эндоэффекта 850-950 °С).

Столь существенное отличие, с нашей точки зрения, обусловлено различиями в химическом составе анализируемых карбонатов, что, как отмечалось выше, связано с их органо-минеральной природой.

Практическая реализация отмеченных исследований была осуществлена на заводе ОАО «Алексеевская керамика». С этой целью в технологический режим предприятия были внесены серьезные изменения, направленные на решение трех задач:

- 1) повышение степени гомогенизации шихты;
- 2) совершенствование режима сушки;
- 3) изменение режима обжига.

Для решения первой задачи в отделение глиноподготовки в дополнение к двухвальным смесителям и вальцам грубого помола были установлены вальцы тонкого помола с зазором между валками 1 мм и глиносмеситель с фильтрующей головкой, а к бегунам мокрого помола был подведен паропрогрев. Указанные мероприятия позволили обеспечить высокую степень равномерного смешения исходных суглинков и мергеля.

Для решения второй задачи были построены новые сушила с широколопастными вентиляторами реверсивного действия. Режим сушки контролируется системой автоматики, регулирующей влажность и температуру с высокой точностью (до 0,1 °С). Влажность изделий после сушки составляет 1-2 %.

В результате исследований была спроектирована диаграмма обжига с максимальной температурой 1027 °С. Для практической реализации такого обжига была приобретена печь периодического действия с точной установкой температуры.

Добавка мергеля позволила изменять цветовую гамму керамического черепка (от розового до светло-желтого) и увеличивать прочностные характеристики изделий, т.е. повышать их марочность.

Повышение прочности получаемой керамики находит объяснение в данных рентгенографического анализа. Анализ образцов керамики показал, что минеральный состав кирпичей следующий:

- а) реликтовые минералы (кварц, полевые шпаты);
- б) новообразованные минералы:
 - гематит Fe_2O_3 ;
 - волластонит CaSiO_3 , мелилит $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$ и пироксен, близкий к геденбергиту состава $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$;
 - аморфная силикатная (вероятно, алюмосиликатная) фаза.

Если в образце обожженного Алексеевского суглинка из новообразованных кристаллических фаз фиксируется лишь гематит, то в аналогичном образце, где присутствует добавка мергеля, новообразованными кристаллическими фазами являются волластонит, мелилит и пироксен, гематит не обнаружен. Во всех образцах также присутствует аморфная составляющая. Ни в одном из изученных керамических образцов с добавкой мергеля продуктов термической диссоциации присутствующего в сырье кальцита не обнаружено, не обнаружено также и продукта гидратации извести CaO – портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Полученные данные указывают, что наблюдается четкая связь минерального состава образцов керамики с их цветовыми оттенками и физико-механическими свойствами:

- примесь гематита, обуславливающая красный цвет керамических образцов, фиксируется на дифрактограммах тех образцов, в составе которых присутствует до 20 % мергеля;
- наблюдается прямая зависимость содержания в образцах новообразованного волластонита и их прочности.

Отсутствие гематита в образцах керамики, в составе шихты которых содержание мергеля составляет более 20 %, можно объяснить вхождением железа в структуру мелилита и пироксена, чему, несомненно, способствует наличие кальцита. Отсюда, смена красно-коричневых цветов на желтые в образцах керамики с добавкой мергеля объясняется снижением содержания гематита.

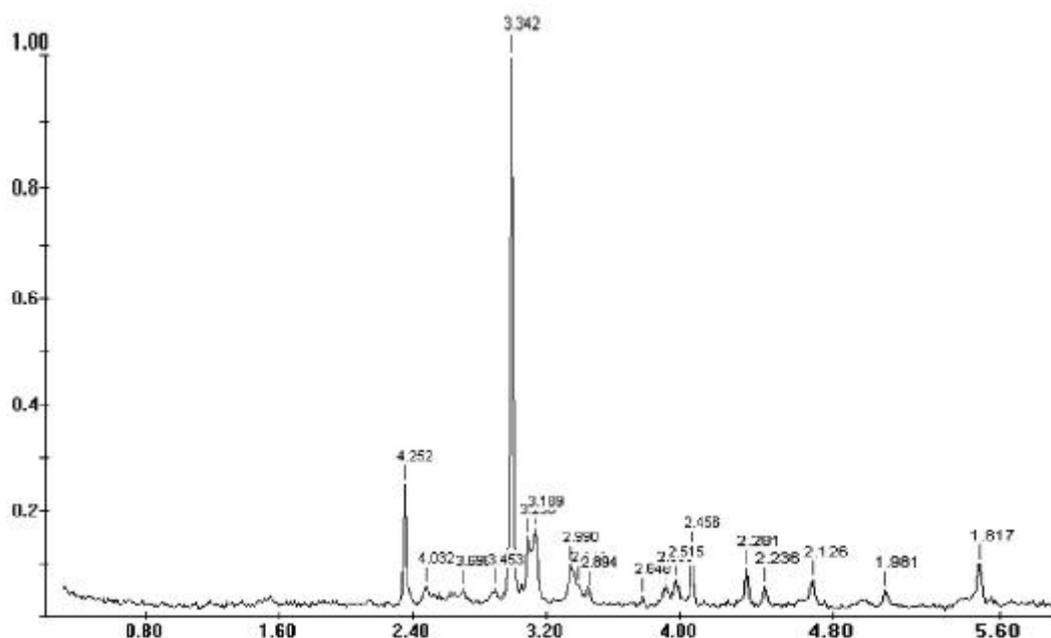


Рис. 5. Дифрактограмма образца керамического кирпича.

Состав шихты: Алексеевский суглинок – 70 %, Максимковский мергель – 30 %. Температура обжига 1020 °С.
Минеральный состав образца: кварц, полевые шпаты, волластонит, мелилит, пироксен

В результате такой модификации сырья и соответствующей модернизации производства было организовано изготовление высококачественного лицевого кирпича, соответствующего марке М 200, который успешно реализуется, несмотря на кризисные ситуации. В частности, ОАО «Алексеевская керамика» выиграло тендер на поставку такого кирпича для строительства объектов Универсиады-2013. По итогам 2009 года было произведено и реализовано 10 млн. шт. такой продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыгина Т.З., Садыков Р.К., Корнилов А.В., Сенаторов П.П. Состояние производства стеновых керамических материалов в Российской Федерации // *Строительные материалы*, 2009, № 4. – С. 10-11.
2. Перспективы развития инвестиционно-строительного комплекса Республики Татарстан / Под ред. И.Э. Файзуллина: монография. – Казань: Центр инновационных технологий, 2008. – 376 с.
3. Салахов А.М., Салахова Р.А. Керамика вокруг нас. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2008. – 160 с.
4. Салахов А.М. Керамика для строителей и архитекторов. – Казань: Издательский дом «Парадигма», 2009. – 296 с.
5. Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учётом генезиса горных пород. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – 526 с.
6. Бакунов В.С., Беляков А.В. Технология керамики с позиций синергетики // *Стекло и керамика*, 2005, № 3. – С. 10-13.