

УДК 691.421

Богданов А.Н. – инженер

E-mail: gold04@mail.ru

Абдрахманова Л.А. – доктор технических наук

E-mail: laa@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Гордеев А.С. – инженер

E-mail: drgor@mail.ru

Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых

Адрес организации: 420097, Россия, г. Казань, ул. Зинина, д. 4

### Оценка эффективности карбонатсодержащей добавки в глинистое сырье для создания лицевой керамики

#### Аннотация

Сделан обзор возможности применения различных добавок в целях осветления керамики и получения лицевого кирпича светлых тонов объемного окрашивания. Обоснован выбор осветляющего компонента в красножгущуюся керамическую массу кальцийсодержащего отхода с содержанием СаО более 30 %. На основе анализа элементного и химического составов продуктов спекания рассмотрены условия получения черепка светлых тонов из красножгущегося глинистого сырья.

**Ключевые слова:** лицевой кирпич, карбонатсодержащий модификатор, структурообразование.

Производство лицевого кирпича светлых тонов пластическим способом наиболее эффективно из природно-окрашенных светложгущихся глин [1]. Глины, представленные каолинитом, гидрослюдой и смешаннослойными образованиями, с содержанием красящих оксидов 0,9 %  $Fe_2O_3$  и в пределах 1 %  $TiO_2$  признаны пригодными [2] для выпуска керамического кирпича светлых тонов. Но в связи с нехваткой светложгущегося глинистого сырья актуальной остается задача получения лицевого керамического кирпича светлых тонов с безупречным внешним видом и высокими техническими характеристиками ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камни керамические» на основе модифицированных глинистых смесей. Начиная с 2003 года, идет активный поиск альтернативного сырья для получения лицевого кирпича объемного окрашивания. Для отбеливания керамической массы предлагается использовать вулканический туф [3] и его отходы с низким содержанием железа [4], отходы сахарного производства [5], являющиеся источниками высокодисперсного карбонатсодержащего сырья, шламы водоочистки ГРЭС и ГЭС [6], отходы химической водоочистки ТЭС [7], отходы очистки шахтных вод с содержанием СаО до 50 % [8], молотый гранулированный шлак с содержанием СаО 35-40 % [9], шламы химводоочистки с содержанием СаО до 95 % [10] и др. Традиционными подходами к осветлению кирпичных изделий являются введение в глиняные массы мела и каолина [11, 12], а также добавление полиминеральных светложгущихся глин [13].

Применение карбонатсодержащего сырья, кроме эффекта отбеливания изделий из керамической массы, может положительно повлиять на уменьшение усадки изделий из легкоплавких глин [14], применяемых для производства кирпичной продукции, на основе монтмориллонито-иллитовых групп глинистых минералов, отличительной особенностью которых является повышенная воздушная усадка, вследствие их способности присоединять большое количество воды и сравнительно легко отдавать ее при сушке.

В настоящее время [15] отмечено увеличение интереса со стороны строителей, дизайнеров и архитекторов к лицевому кирпичу повышенной прочности – фасадному клинкеру. Вследствие этого актуальной является задача получения светлого лицевого кирпича повышенных марок прочности из модифицированного достаточно распространенного красножгущегося легкоплавкого сырья. Однако карбонатсодержащие добавки приводят к существенному снижению прочностных показателей, особенно при

пластическом формовании, и, соответственно, к увеличению водопоглощения обожженного черепка, в сравнении с показателями для исходного глинистого сырья.

Светложгущееся высококарбонатное глинистое сырье долгое время вообще не применялось для производства кирпичной продукции [16]. Хотя на основе бейделитовой глины Образцовского месторождения Самарской области [17] с 30 % золошлаковой добавки Тольяттинской ГЭС и с 10 % карбонатного шлама, содержащего 40 % CaO, после обжига был получен черепок более плотный, чем из немодифицированной глины, характеризующийся повышенной прочностью и низким водопоглощением, с образованием таких минералов, как муллит и анортит.

В работе [18], где в качестве осветляющего компонента использовался мергель, для упрочнения предлагается вводить тонкодисперсный компонент – волластонитовый концентрат с размером частиц менее 0,063 с содержанием волластонита не менее 8 мас. %.

В данной работе обосновывается выбор модификатора для керамических глиняных масс в виде продукта утилизации нефтемасел, минеральная часть которого представлена кварцем (16 %), кальцитом (12 %), портландитом Ca(OH)<sub>2</sub> (порядка 22-25 %), глинистыми минералами (до 20 %). В исследованиях реализуется идея, состоящая в том, что оптимальное соотношение оксида кальция CaO по отношению к содержанию красящего оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и к компонентам глины Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> должно создать условия для образования анортита – предпочтительного минерала с наиболее низким отношением CaO:SiO<sub>2</sub> из всех известных кальциевых соединений с кристаллической решеткой.

Образцы получены на основе глины Ключищенского месторождения, химический и минеральный составы которой представлены в табл. 1.

Таблица 1

## Химический и минеральный составы глины

Химический состав сухого вещества, %													
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	шпг	Сумма
79,20	0,37	7,03	3,07	0,21	0,05	1,12	1,17	0,77	1,65	0,11	<0,05	4,86	100,16
Минеральный состав, содержание, % масс													
монтмориллонит	гидрослюда	каолинит	хлорит	кварц	полевой шпат	доломит	другие минералы						
36	2	2	1	55±7	3±1	1	-						

Таблица 2

## Свойства керамического черепка

Содержание модифицирующей добавки, %	Усадка, %			Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии, МПа
	воздушная	огневая	общая			
0	7,4	1,9	9,3	2150	13,2	17,5
10	6,2	1,9	8,1	2000	12,8	15,0
20	5,5	1,1	6,6	1950	18,3	8,0
30	4,7	0,9	5,6	1800	25,0	7,5

Глина относится к среднепластичным (число пластичности 15,31). Органоминеральная добавка вводилась в состав глиняной массы в количестве до 30 % в виде тонкомолотого порошка со степенью дисперсности 28900 см<sup>2</sup>/гр. Данные испытаний после обжига при температуре 1100 °С представлены в табл. 2.

Из представленных данных следует, что введение карбонатсодержащей добавки снижает усадку почти в 2 раза, однако не позволяет получать высокомарочный материал. Очевидно, что снижение плотности связано с образованием пористого черепка, обусловленного как наличием высокого содержания карбоната кальция, так и имеющейся в составе добавки 5-7 % органической составляющей, играющей роль выгорающей добавки (в пересчете на количество глиняной массы органического компонента содержится от 0,5 до 2,0 %).

Характер образующихся структур при обжиге был изучен на растровом электронном микроскопе РЭМ-100У, снабженном рентгеновским энергодисперсионным анализатором – ЭДАР, позволяющем проводить количественный элементный анализ.

Результаты расчета содержания элементов по данным энергодисперсионного анализа (энергодисперсионные спектры представлены на рис. 1 и 2) приведены в табл. 3.

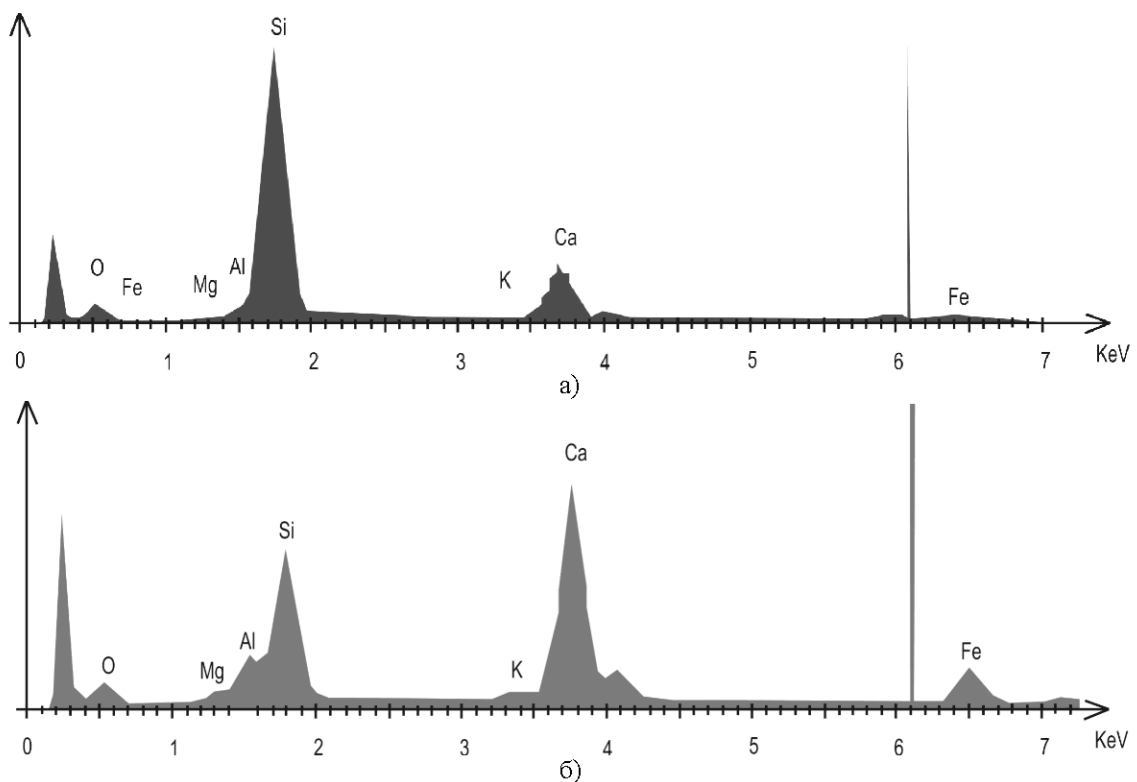


Рис. 1. Энергодисперсионные спектры для черепка из Ключищенской глины + 25 % добавки:  
а) поверхность образца; б) скол в центре образца

Таблица 3

#### Результаты энергодисперсионного анализа керамического черепка

Содержание элементов, %	Черепок на основе Ключищенской глины		Черепок на основе Ключищенской глины + 25 % добавки	
	поверхность	скол по центру	поверхность	скол по центру
Ca	0,69	0,42	12,94	12,85
Fe	4,66	2,47	0,97	2,42
Si	26,27	33,77	18,21	14,01

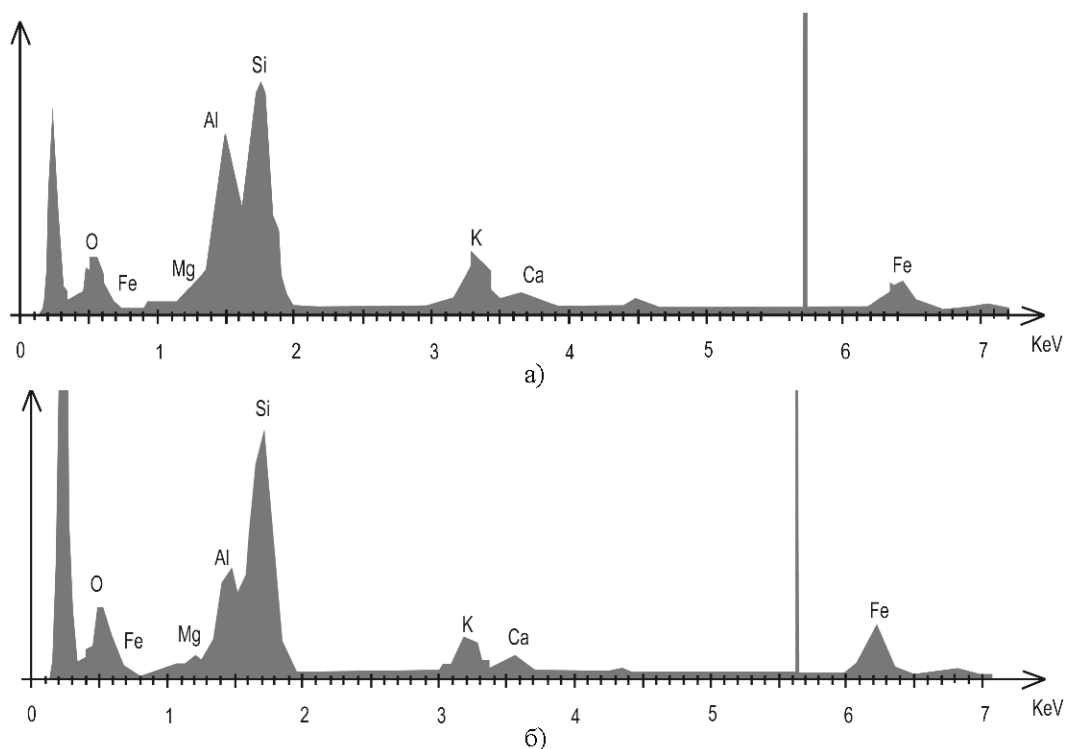


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры для черепка из Ключищенской глины:  
а) поверхность образца; б) скол в центре образ

Видно, что при обжиге немодифицированной глины, когда формируется черепок красного цвета, содержание элемента Fe на поверхности оказывается преобладающим. В образцах, полученных с добавлением карбонатсодержащей добавки, содержание Fe на поверхности минимально, что и обуславливает «соломенную» окраску черепка. Содержание элемента Ca в модифицированных образцах более, чем в 20 раз превышает содержание его в немодифицированных образцах.

В пересчете элементного состава на содержание оксидов CaO, SiO<sub>2</sub> и FeO следует, что соотношение CaO:SiO<sub>2</sub> во много раз меньше в черепке из немодифицированной глины, чем из карбонатсодержащей смеси, что и объясняет наблюдаемое снижение механической прочности при модификации (табл. 2). При этом отмечено, что поверхностные структуры более прочные, чем внутренние, как в модифицированных, так и чистых образцах. Этот факт объясняется частичной поризацией внутренних областей (заметное снижение плотности образцов) вследствие выгорания органической составляющей.

В связи с вышеизложенным, необходимо подобрать эффективные минерализаторы и интенсификаторы для обеспечения спекания керамической массы, содержащей карбонатные модификаторы от 15 % и более с получением марки лицевой кирпичной продукции не ниже М150. В целях объемного осветления масс без существенного снижения прочностных показателей и, соответственно, водопоглощения обожженного черепка, в сравнении с показателями исходного глинистого сырья необходимо обеспечить твердофазное спекание и спекание через жидкую фазу вводимых в глину карбонатсодержащих добавок.

#### Список литературы

1. Андриянов 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: Учебное пособие для вузов / под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2012. – 496 с.
2. Резник В.И. Возможности получения кирпича облицовочного и клинкерного светлых тонов на базе глин ПГ «Кислотоупор» // Строительные материалы, 2011, № 4. – С. 54-55.

3. Осветление красножгущихся глин в производстве керамических материалов / Нестеров А.И. // Стекло и керамика, 2009, № 7. – С. 20-21.
4. Манукян Р.В., Давыдова Н.С. Использование отходов в производстве керамики // Стекло и керамика, 1996, № 8. – С. 27-28.
5. Кашкаев И.С., Шейнман Е.Ш. Производство глиняного кирпича. – М.: Высшая школа, 1970. – 288 с.
6. Лихота О.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук по теме: «Технология и свойства объемно-окрашенной строительной декоративной керамики на основе железосодержащих глин и техногенных материалов». – Новочеркасск, 2003. – 124 с.
7. Яценко Н.Д., Вильбицкая Н.А., Голованова С.П., Зубехин А.П., Ратькова В.П. Интенсификация спекания кальцийсодержащих керамических масс // Стекло и керамика, 2000, № 9 – С. 32-34.
8. Яценко Н.Д., Зубехин А.П., Голованова С.П., Ратькова В.П., Вильбицкая Н.А. Эффективная технология фаянсовых изделий при использовании кальцийсодержащих отходов // Стекло и керамика, 1999, № 9. – С. 8-10.
9. Шлегель И.Ф., Шаевич Г.Я., Андрианов А.В., Руковицын А.В., Кукушкин В.А., Молодкина Л.Н. Опыт реконструкции завода для выпуска объемно-окрашенного кирпича // Строительные материалы, 2012, № 5. – С. 44-45.
10. Яценко Н.Д., Ратькова В.П. Закономерности окрашивания керамики на основе легкоплавких глин // Стекло и керамика, 2006, № 1. – С. 20-21.
11. Гуров Н.Г. Подготовка керамической массы на основе закарбонированного лессовидного суглинка // Строительные материалы, 2010, № 7. – С. 42-45.
12. Пиц И.В., Масленникова Г.Н., Гвоздева Н.А., Климош Ю.А., Барановская Е.И. Методы окрашивания керамического кирпича // Стекло и керамика. – 2007, № 8, С. 15-18.
13. Филатова Е.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук по теме: «Лицевой декоративный керамический кирпич на основе легкоплавких красножгущихся глин» – Новочеркасск, 2004. – 149 с.
14. Яценко Н.Д., Зубехин А.П., Ратькова В.П. Малоусадочные керамические плитки // Стекло и керамика, 1998, № 8 – С. 30-32.
15. Габидуллин М.Г., Миндубаева А.А., Лыгина Т.З., Исламов Г.Г., Вассерман Д.В. Лабораторно-технологическая апробация возможности получения нового фасадного клинкерного кирпича «татклинкер» на основе местного сырья Республики Татарстан // Известия КазГАСУ, 2010, № 1 (13). – С. 274-280.
16. Салахов А.М., Туктарова Г.Р., Морозов В.П. Особенности структурообразования модифицированных керамических масс при сушке и обжиге // Строительные материалы, 2005, № 11. – С. 47-48.
17. Бородин А.Н., Денисов Д.Ю., Абдрахимова Е.С., Ковков И.В., Абдрахимов В.З., Шевандо В.В., Виткалов А.Г. Влияние карбонатного шлама на фазовые превращения при обжиге керамического кирпича // Известия вузов. Строительство, 2007, № 1. – С. 64-69.
18. Патент 2266878 РФ, МПК 7 С04В33/02 Способ изготовления строительной керамики светло-желтого цвета и ее состав / Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Ревва И.Б. – Приоритет, 2004.

**Bogdanov A.N.** – engineer

E-mail: gold04@mail.ru

**Abdrahmanova L.A.** – doctor of technical sciences, professor

E-mail: laa@kgasu.ru

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

**Gordeev A.S.** – engineer

E-mail: drgor@mail.ru

**TsNIIgeolnerud – Central Research Institute for Geology of Industrial Minerals**

The organization address: 420097, Russia, Kazan, Zinina st., 4

## Evaluating the effectiveness of carbonate additives in raw clay to create face ceramic

## Resume

The purpose of this article is to validate the choice of additives for burning red ceramic materials in order to obtain after firing crock light tones. A review of brightening additives in red burning clay raw materials, being sought intensively since 2003. As a clarifying component mainly used highly carbonaceous waste of various industries. It is shown that in itself is highly carbonaceous waste is not highly active compound and to enhance the effect of whitening and the completion of the processes of mineral must also be entered into the charge intensifiers sintering and mineralizes. It is noted that the positive effect of the introduction of the clay charge carbonate waste is to reduce the shrinkage up to receive non-shrink ceramic materials. The results of preliminary studies of the strength properties and water absorption of ceramic crock with clay Klyuchischinskogo field. Energy-made analysis of surface and deep layers of the crock baked without additives, and after the introduction of carbonate-containing waste.

**Keywords:** face brick, carbonate modifier, structure.

## References

1. Andriyanov N.T., Balkevich V.L., Belyakov A.V., Vlasov A.S., Guzman I.J., Lukin E.S., Mosin U.M., Skidan B.S. Chemical technology of ceramics: Studies. The grant for high schools / Under the editorship of prof. I.J. Guzmán. – M: LTD RIF «Stroymaterialy», 2003. – 496 p.
2. Reznik V.I. Possibility of obtaining clinker brick facing and bright colors on the basis of clay PG «Kislotoupor» // Building materials, 2011, № 4. – P. 54-55.
3. Nesterov A.I. Clarification red fire clay in the production of ceramic materials // Glass and ceramics, 2009, № 7. – P. 20-21.
4. Manukyan R.V., Davidova N.S. Use of waste in the production of ceramics // Glass and ceramics, 1996, № 8. – P. 27-28.
5. Kashkaev I.S., Sheinman E.S. Production of clay bricks // Publishers – «High school ». M., 1970. – 288 p.
6. Lihota O.V. / Thesis for the degree of candidate of sciences on the subject: «Technology and features a body-colored building decorative ceramics based on clay and ferriferous technogenic materials». – Novochoerkassk, 2003. – 124 p.
7. Yatsenko N.D., Vilbitskaya N.A., Golovanova S.P., Zubehin A.P., Ratkova V.P. / Intensification of sintering ceramic materials containing calcium // Glass and ceramics, 2000, № 9. – P. 32-34.
8. Yatsenko N.D., Zubehin A.P., Golovanova S.P., Ratkova V.P., Вильбицкая Н.А. Effective technology faience products using calcium-containing waste // Glass and ceramics, 1999, № 9, P. 8-10.
9. Schlegel I.F., Shaevich G.Y., Andrianov A.V., Ratkova V.P., Kukushkin V.A., Molodkina L.N. Experience of reconstruction of the plant for the production of volume-colored brick // Building materials, 2012, № 5. – P. 44-45.
10. Yatsenko N.D., Ratkova V.P. Patterns coloring ceramics based fusible clays // Glass and ceramics, 2006, № 1. – P. 20-21.
11. Gurov N.G. Preparation of the ceramic material based on the extensive carbonate loess loam // Building Materials, 2010, № 7. – P. 42-45
12. Pishch I.V., Maslennikova G.V., Gvozdev N.A., Klimosh J.A., Baranovskaya E.I. Staining techniques ceramic bricks // Glass and ceramics, 2007, № 8. – P. 15-18.
13. Filatova E.V. / Dissertation for the degree of candidate of sciences on «Face decorative ceramic brick by red fire fusible clays». – Novochoerkassk, 2004. – 149 p.
14. Yatsenko N.D., Zubehin A.P., Ratkova V.P. / Ceramic tiles with low shrinkage // Glass and ceramic, 1998, № 8. – P. 30-32.
15. Gabidullin M.G., Mindubaeva A.A., Lygina T.Z., Islamov G.G., Wasserman D.V. Approbation of possibility of manufacture clinker brick on the basis of local clays of Tatarstan Republic // News of the KSUAE, 2010, № 1 (13). – P. 274-280.
16. Salakhov A.M., Tuktarova G.R., Morozov V.P. Features of structure modified ceramic materials during drying and firing // Building Materials, 2005, № 11. – P. 47-48.
17. Borodin A.N., Denisov D.J., Abdrakhimova E.S., Kovkov I.V., Abdrakhimov V.Z., Shevando V.V., Vitkalov A.G. The influence of carbonate sludge on phase transformations during the firing of ceramic bricks // News of higher educational institutions, № 1, 2007. – P. 64-69.
18. Patent 2266878 RF, IPC 7 C04B33/02 method of manufacturing building ceramic light yellow in color and composition / Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Revva I.B. Priority, 2004.