

УДК 691.421

Богданов А.Н. – инженер

E-mail: gold04@mail.ru

Абрахманова Л.А. – доктор технических наук, профессор

E-mail: laa@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Влияние химического и минерального составов глин на сушильные свойства**Аннотация**

Рассмотрены глины, отличающиеся химическим и минеральным составом с целью обоснованного выбора технологических параметров сушки сырца. Определено влияние зернового состава на технологические параметры глин и их поведение при сушке и обжиге. Выявлены основные закономерности влияния состава и структуры различных глин на чувствительность к сушке, формовочную влажность, воздушную усадку и прочность высушенных образцов.

Ключевые слова: глинистые минералы, минеральный состав, химический состав, чувствительность к сушке, воздушная усадка.

Важнейшими свойствами глин, от которых зависит весь технологический процесс изготовления керамических изделий, являются: коллоидно-дисперсные, пластические, сушильные и обжиговые свойства. Прогнозирование всех этих свойств глин является хорошей перспективой для создания материалов с заранее заданными свойствами. Вопросу фазовых превращений глин, происходящих при обжиге, посвящено много работ [1-5], а связь сушильных свойств со структурой и составом глин изучена недостаточно [6].

В данной работе изучено пять разновидностей глинистых пород, химический и минеральный состав которых представлен в табл. 1 и 2. Условные обозначения глинистое сырье Ключищенского месторождения 1 и 2 уступов соответственно К-1 и К-2. Глинистое сырье Тузи-Чуринского месторождения Республики Татарстан 1, 2 и 3 уступов соответственно Тч-1; Тч-2 и Тч-3.

Таблица 1

Наименование пробы глины	Содержание, в % на массу абсолютно сухой навески													
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	шп.	Сумма
К-1	62,61	0,96	16,98	0,82	0,60	0,85	0,07	1,41	0,92	3,19	0,15	<0,05	6,10	99,66
К-2	58,91	1,02	18,19	7,66	0,68	0,69	0,19	1,54	0,76	2,92	0,11	<0,05	7,07	99,74
Тч-1	48,89	0,77	16,55	5,15	0,75	6,76	0,04	2,07	0,31	2,77	0,07	2,05	13,59	99,77
Тч-2	44,15	0,71	15,64	3,92	0,86	12,61	0,03	2,01	0,26	2,66	0,07	0,25	16,52	99,69
Тч-3	35,16	0,56	12,59	3,49	0,66	21,36	0,15	1,65	0,21	2,14	0,09	0,10	21,81	99,97

На основе анализа химического состава из диаграммы Августиника следует, что все глины пригодны производства керамического кирпича, кроме глины 3 ввиду высокого содержания CaO (более 20 %). По химическому составу в глине 1 обнаружено присутствие соединения серы в пределах 2,05 %, что накладывает ограничения применения этой глины без соответствующей корректировки состава.

Изучались следующие технологические и сушильные свойства глин:

- формовочная влажность;
- прочность при изгибе сухих образцов;
- воздушная усадка;
- показатель чувствительности к сушке по Носовой.

Таблица 2

Виды глин	Минеральный состав
К-1	Смешанослойный иллит-сметит – 26; вермикулитизированный хлорит – 5; каолинит – 10; слюда – 9; кварц – 18±4; плагиоклаз – 15±3; ортоклаз – 16±3; гетит < 1; тальк < 1
К-2	Смешанослойный иллит-сметит – 17; вермикулитизированный хлорит – 3; каолинит – 17; слюда – 10; кварц – 22±4; плагиоклаз – 14±3; ортоклаз – 14±3; гетит – 2±1; тальк < 1
ТЧ-1	Смешанослойный иллит-сметит – 40; каолинит – 11; слюда – 15; кварц – 11±2; полевые шпаты – 14±3; кальцит – 6±1 гипс – 2±1; тальк < 1
ТЧ-2	Смешанослойный иллит-сметит – 34; каолинит – 13; слюда – 17; кварц – 9±2; плагиоклаз – 5±1; ортоклаз – 4±1; кальцит – 14±1, аргонит – 4±1; гипс < 1
ТЧ-3	Смешанослойный иллит-сметит – 29; каолинит – 10; слюда – 11; кварц – 8±2; плагиоклаз – 4±1; ортоклаз – 2±1; кальцит – 29±5; аргонит – 7±2; гипс < 1

Изучались следующие технологические и сушильные свойства глин:

- формовочная влажность;
- прочность при изгибе сухих образцов;
- воздушная усадка;
- показатель чувствительности к сушке по Носовой.

Проведенные исследования технологических и сушильных параметров, а также некоторые макроскопические исследования представлены в табл. 3. Макроскопическое описание пробы глинистого сырья выполняют в целях определения внешнего вида, макроструктуры, цвета и плотности. При этом также фиксируют наличие включений и степень вскипания пробы при взаимодействии с 10 %-ным раствором соляной кислоты.

Таблица 3

Параметры технологических и сушильных свойств

Показатели	1	2	3	4	5
Цвет	охра	Темно-серый	охра	Буро-коричневый	охра
текстура	Плотная, неоднородная	плотная, слоистая	Плотная, неоднородная	рыхлая	рыхлая
Реакция на HCl	Интенсивное вскипание	Интенсивное вскипание	Интенсивное вскипание	Отсутствие вскипания	Отсутствие вскипания
Формовочная влажность, %	25,5	28,1	29,0	22,8	26,7
Чувствительность к сушке	1,2	1,0	1,15	0,4	0,55
Воздушная усадка	8,5	8,7	8,1	8,1	8,1
Прочность при изгибе сухих образцов, МПа	3,2	4,0	6,0	5,6	5,0

Оптимально для глин, используемых при производстве кирпича пластическим способом, формовочная влажность составляет от 18 до 25 %, а усадка при сушке – от 4 до 7 %. Эти показатели для исследованных проб глин являются очень высокими и указывают на сырье с тонким зерновым составом и высокой удельной поверхностью частиц. Чем тоньше зерновой состав глины, тем более тонкой получается капиллярная сетка сырца, что затрудняет прохождение влаги из центральной части периферийной и на поверхность сырца в процессе сушки. Кроме того, высокие показатели усадки при сушке повышают риск растрескивания материала, т.к. при проведении сушки в одном и том же изделии могут иметь место различные показатели усадки, приводящие к возникновению напряжений.

В процессе сушки из системы могут удаляться в разной степени адсорбционно-связанная вода, капиллярно-связанная вода и свободная вода. Для глин, характеризующиеся большим содержанием смектитов (образцы 1-3), имеет место, так

называемое внутрикristаллическое набухание за счет возможности проникания молекул воды между элементами таких глинистых минералов. В таких глинах капиллярно-связанная вода может превышать количество адсорбционно-связанной воды.

Наиболее подходящими с точки зрения чувствительности к сушке являются глины 4 и 5. Показатель чувствительности к сушке по Носовой указывает на взаимосвязь между объемом пор, потерянных в процессе сушки, и объемом пор в высушенном материале. Из данных табл. 3 следует, что глины 1-3 относятся к среднечувствительным к сушке, а глины 4-5 – к малочувствительным. Образцы глин 1-3, с показателем чувствительности к сушке более 1 являются тонкодисперсными с высокой удельной поверхностью частиц и с очень тонкой капиллярной сеткой, в основном с плотной структурой, что препятствует выходу влаги во время сушки. Этим обусловлены более высокие значения воздушной усадки. Прямое исследование сушильных свойств образцов, сформированных из данных видов глинистого сырья, показало, что ускорение процесса сушки может привести к полному разрушению образцов. Небольшой размер капилляров сырца приводит к очень медленному влагопереносу, по этой причине требуются очень длительные сушильные циклы. Наиболее оптимальными условиями сушки в лабораторных условиях для образцов-балочек являются сушка на воздухе в течение не менее 24 часов, а затем досушка в температурном интервале 40-100⁰С в течение 1-2 часов.

Характер взаимодействия с водой, в первую очередь, определяются минеральным составом и структурой глинообразующих минералов и примесей в породе. На начальных стадиях получения глинистой массы для формирования происходит взаимодействие воды с поверхностью глинистых минералов. Наибольшая формовочная влажность наблюдается в глинах с низким содержанием примесей в виде кварца (глины 1-3). Эти породы характеризуются более плотной текстурой.

При повышенном содержании свободного кремнезема (кварца), не связанного с Al_2O_3 в глинистые минералы, уменьшается связующая способность глин, повышается пористость обожженных изделий и понижается их прочность. Из глин, содержащих SiO_2 более 80-85 % и Al_2O_3 менее 6-8 %, керамических материалов получить невозможно. Представленные глины к таковым не относятся. Испытания механической прочности при изгибе высушенного материала показывают очень высокие значения, особенно для образцов 3, 4 и 5. Обычно, если этот параметр ниже 0,3 МПа, это говорит о глине крупного зернового состава, то есть о грубодисперсной глине или глине с высокой пористостью. Показатель механической прочности при изгибе, соответствующий от 5 до 6 МПа для образцов 3-5, указывает на то, что эти глины характеризуются тонким зерновым составом, т.к. с уменьшением размера глинистых частиц возрастает сила взаимодействия между глинистыми частицами. Для образца 3 эта закономерность вполне оправдана.

Для образцов 4 и 5, содержащих большое количество кварца, причину, очевидно, следует искать в другом. В них практически отсутствуют карбонатсодержащие минералы, в большей степени присутствуют глинообразующие минералы. Присутствие солей, а также слабогидрофильных глинистых минералов (типа каолинита) приводит к снижению показателей таких свойств, как чувствительность к сушке и усадка при сушке. Эти глины отличаются и почти полным отсутствием кальцитов. Меньшие значения чувствительности к сушке, возможно, и определяют высокие механические свойства, даже и для грубодисперсных глин.

Если воспользоваться моделью структуры глинистой породы (рис), предложенной в работах [7, 8], возможно проанализировать те выявленные изменения сушильных свойств глин разных пород. В глинах с плотной структурой глинистые пленки на поверхности твердых частиц минералов примесей практически смыкаются между собой и транспортные поры уменьшаются, поэтому наблюдаются наиболее высокие величины воздушной усадки и чувствительности к сушке (1-3). В образцах с более рыхлой структурой, в которых минералы примесей составляют достаточно большой объем, диффузия воды между частицами самых глинистых минералов будет сравнимо мала с диффузией воды по свободным «транспортным» порам. Фильтрация будет идти в большей степени по этим порам, обуславливая более низкие значения чувствительности к сушке и усадку (4, 5).

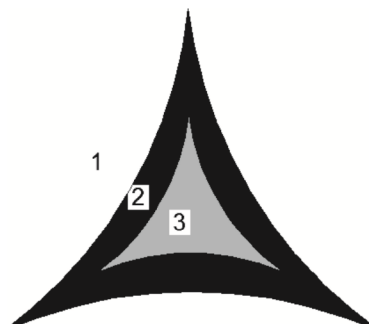


Рис. Модель структуры глинистых пород [7]:
 1 – частицы примесей; 2 – слой глинистых минералов на частицах примесей;
 3 – свободные (транспортные) поры

Таким образом, анализируя минеральный состав глин с учетом химического состава, можно прогнозировать сушильные свойства глин, перерабатываемых пластическим способом, что, в конечном счете, должно отразиться и на протекание процессов обжига и конечных обжиговых свойств.

Список библиографических ссылок

1. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1976. – 240 с.
2. Абдрахимов Д.В., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Степень спекания глинистых материалов // Стекло и керамика, 1999, № 6. – С. 25-56.
3. Долгий В.П., Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Фазовые превращения при обжиге кирпича // Известия вузов. Строительство, 2005, № 7. – С. 54-62.
4. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Филатова Е.В., Боляк В.И., Веревкин К.А. Влияние химического и фазового состава на цвет керамического кирпича // Строительные материалы, 2008, № 4. – С. 31-33
5. 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.
6. Крупа А.А., Иванова Е.Г. Особенности влияния кварца, кальцита и угля на сушильные свойства керамических масс // Стекло и керамика, 1996, № 4. – С. 17-19
7. Храмченков М.Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред. – Казань: Изд-во Казанского математического общества, 2003. – 178 с.
8. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. – М.: Недра, 1989. – 211 с.

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

The influence of chemical and mineral constitution of clays on their drying properties

Resume

Five clays representing smectite group with different chemical and mineral constitution are studied with a view to make a reasonable choice of the process parameters of the green brick drying. Technological and drying parameters studies were carried out and some macroexamination as well. The influence of the grain size composition on the technological

parameters of clays and their drying and firing behavior are studied and measured. Some essential influence patterns of the structure and composition of different clays on their drying sensitivity, molding water content, drying shrinkage and strength of a dry sample are shown. In particular, the assumptions on the influence of quartz and some minerals containing carbonate on the water interaction pattern are made. Water filtration of the clays of incoherent and dense structures is studied.

Keywords: clay minerals, mineral constitution, chemical constitution, drying sensitivity, drying shrinkage.

Reference list

1. Pavlov V.F. Some physical and chemical basics of firing of building ceramics. – M.: Stroyizdat, 1976. – 240 p.
2. Abdrahimov D.V., Abdrahimova E.S., Abdrahimov V.Z. The baking index of the clay materials // Glass and ceramics, 1999, № 6. – P. 25-56.
3. Dolgiy V.P. Abdrahimova E.S., Abdrahimov V.Z. The phase transformations during ceramic brick firing. / News of Higher Educational Institutions. Construction, 2005, № 7. – P. 54-62.
4. Zubehin A.P., Yacenko N.D., Filatova E.V., Bolyak V.I., Verevkin K.A. The influence of chemical and phase constitution on ceramic brick color // Stroitelnye materialy, 2008, № 4. – P. 31-33.
5. Salahov A.M., Tuktarova G.R. Morozov V.P. Some peculiarities of the modified muds' structure formation during drying and firing // Stroitelnye materialy, 2005, № 11. – P. 47-48.
6. Krupa A.A, Ivanova E.G. Specific influence of quartz, calcite and coal on the drying properties of the muds // Glass and ceramics, 1996, № 4. – P. 17-19.
7. Hramchenkov M.G. Elements of physical-chemical mechanics of natural porous medium. – Kazan: Publishing house of a Kazan mathematic society. 2003. – 178 p.
8. Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumyantseva N.A. The microstructure of clay minerals. – M.: Nedra, 1989. – 211 p.